

№ 1

ISSN 2541-9811
(online)

ИЮНЬ

2022

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 6 № 1 июнь 2022

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

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, научный руководитель МЦАИ
РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович

– кандидат химических наук, доктор экономических
наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Анисимов Александр Владимирович

– доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой химического факультета МГУ, Москва,
Россия

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

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

Берлин Александр Александрович

– академик РАН, научный руководитель
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Колмаков Константин Михайлович

– доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия», ПГУ, Пенза, 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
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
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
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, 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
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Новикова Анастасия Владимировна	– редактор, переводчик, 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 6, № 1, июнь 2022

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ЦИАЗОФАМИДА

С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко 8

Технологии ликвидации источников химической опасности

АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ДЕТОКСИКАЦИИ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

А.В. Игнатенко 21

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОЕМОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИМИ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ВАРИАНТЫ ИХ РЕШЕНИЯ

Е.С. Дремичева 47

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ОЧИСТКА ИМИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АНТИБИОТИКОВ И ЭНДОТОКСИНОВ

Н.П. Шапкин, И.Г. Хальченко, Д.С. Гальченко, М.Г. Смирнова, Л.И. Соколова, А.Л. Шкуратов, В.Н. Давыдова, Е.К. Папынов 63

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛЫНИ ГОРЬКОЙ И ПОЧВЕ СОГДИЙСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

Н.Н. Умаров 79

Утилизация и биodeградация отходов

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 18-КРАУН-6 И ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 С АКВАГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТОМ ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

Е.В. Гусева, Е.В. Фесик 85

ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНЫХ И АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ И КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Е.В. Гусева, Т.В. Сахно, А.Р. Кутлахметова, Е.В. Фесик 106

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА ЖЕЛЕЗА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II) И СЕРЕБРА(I)

Р.Р. Ильясова, А.А. Гилимханова, Р.А. Шакирова, И.А. Массалимов, А.Г. Мустафин 132

Индикация и идентификация опасных веществ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.Г. Бондарева, О.Е. Егорченкова, Н.Е. Федорова 148

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МДП-КОНДЕНСАТОРОВ С ПАЛЛАДИЕВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ К ПАРАМ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

М.О. Этрекова, Н.Н. Сомтаев, А.В. Литвинов, А.А. Михайлов, Б.И. Подлепецкий 163

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АГИДОЛА-40, АЦЕТОФЕНОНА, ВУЛКАЦИТА-П-ЭКСТРА Н, СУЛЬФЕНАМИДА Ц В ВОДНЫХ МАТРИЦАХ

А.А. Кузовкова, М.С. Турко, Т.П. Крымская 173

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

**ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ La И Ce ПО
ОТВЕТНЫМ РЕАКЦИЯМ ЦИАНОБАКТЕРИЙ**

М.А. Сысолятина, А.С. Олькова, Е.В. Коваль

190

Импортзамещение в области химических и биологических технологий

**ВЛИЯНИЕ ЭКЗОГЕННОГО ГЛУТАТИОНА НА РЕГЕНЕРАЦИОННЫЙ
ПОТЕНЦИАЛ КАЛЛУСНЫХ ТКАНЕЙ *TARAXACUM KOK-SAGHYZ* L.E. RODIN**

Л.Ю. Мартиросян, Н.А. Рубцова, Л.А. Смурова, Ю.Ц. Мартиросян,

К.М. Зинатуллина, А.В. Лобанов, О.Т. Касакина

198

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 6, Issue 1, June 2021

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

TOXICOLOGICAL AND HYGIENIC STUDIES OF THE TECHNICAL PRODUCT
CYAZOFAMIDE

Svetlana Yu. Petrova, and Tatyana N. Gomolko 8

Technologies for elimination of chemical hazards

ANALYSIS OF WASTE WATERS TOXICITY AND DETOXICATION DURING THEIR
BIOLOGICAL TREATMENT

Arkadiy V. Ignatenko 21

STUDY OF SORPTION MECHANISMS OF HEAVY METAL IONS IN THEIR
INDIVIDUAL AND COMBINED PRESENCE IN MODEL SOLUTIONS

Elena S. Dremicheva 47

SORBENTS BASED ON NATURAL ALUMINOSILICATES AND WASTEWATER
TREATMENT FROM ANTIBIOTICS AND ENDOTOXINS

Nikolai P. Shapkin, Irina G. Khalchenko, Daria S. Galchenko, Maria G. Smirnova, Larisa I. Sokolova, Anton L. Shkuratov, Victoria N. Davydova, and Evgeniy K. Papynov 63

CONTENT DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN WORMWOOD AND SOIL OF
THE SUGHD REGION OF THE REPUBLIC OF TAJIKISTAN

Nasimchon N. Umarov 79

Utilization and biodegradation of wastes

COMPARATIVE EVALUATION OF THE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF
THE INTERACTION OF 18-CROWN-6 AND DIBENZO-18-CROWN-6 WITH
HYDROGEN AQUAHEXACHLOROPLATINATE IN ORGANIC APROTIC MEDIA

Elena V. Guseva, and Elena V. Fesik 85

EVALUATION OF BACTERICIDAL AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF
FUNCTIONALIZED CALIX [4] RESORCINOLS AND OF RHODIUM COMPLEXES
BASED ON THEM

Elena V. Guseva, Tamara V. Sakhno, Alsu R. Kutlakhmetova, and Elena V. Fesik 106

STUDY OF THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF STABLE SUBMICRON IRON
HEXACYANOFERRATE AND ITS APPLICATION FOR SORPTION EXTRACTION
Cu(II), Ag(I)

R.R. Ilyasova, A.A. Gilimhanova, R.A. Shakirova, I. A. Masslimov, and A. G. Mustafin 132

Indication and identification of hazardous substances

DETERMINATION OF THE CONTENT OF NONIONIC SURFACTANTS IN THE AIR
BY SPECTROPHOTOMETRY AND GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Lydia G. Bondareva, Olga E. Egorchenkova, and Natalia E. Fedorova 148

SENSITIVITY OF MIS CAPACITORS WITH PALLADIUM ELECTRODE TO
AROMATIC NITRO COMPOUNDS VAPOR

Maya O. Etrekova, Nikolay N. Samotaev, Artur V. Litvinov, Alexey A. Mikhailov, and Boris I. Podlepetsky 163

MEASUREMENT METHOD OF AGIDOL-40, ACETOPHENONE, VULKACITE-P-
EXTRA N, SULPHENAMIDE C MASS CONCENTRATIONS IN AQUEOUS
MATRICES

Anna A. Kuzovkova, Marina S. Turko, and Tatyana P. Krymskaya 173

Monitoring soil, air, water status

EVALUATION OF THE TOXICITY OF THE RARE-EARTH ELEMENTS La AND Ce
ON THE RESPONSES OF CYANOBACTERIA

Maria A. Sysolyatina, Anna S. Olkova, and Ekaterina V. Koval

190

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

THE EFFECT OF EXOGENOUS GLUTATHIONE ON THE REGENERATIVE
POTENTIAL OF CALLUS TISSUES OF *TARAXACUM KOK-SAGHYZ* L.E. RODIN

*Levon Yu. Martirosyan, Natalia A. Rubtsova, Lidiya A. Smurova, Yurii Ts. Martirosyan,
Karina M. Zinnatullina, Anton V. Lobanov, and Olga T. Kasaikina*

198

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



УДК 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21001

Токсиколого-гигиенические исследования технического продукта циазофамида

С. Ю. Петрова[✉], Т. Н. Гомолко

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь, e-mail: petrova524a@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2022 г.; после доработки: 26.04.2022 г.; принята в печать: 04.05.2022 г.

Аннотация – Для предупреждения неблагоприятных последствий применения средств защиты растений, научного обоснования рисков в условиях реального применения и разработки мер по безопасному обращению необходимо проводить токсикологические и санитарно-химические исследования технических продуктов действующих веществ, оценку риска при их применении и гигиеническое нормирование новых действующих веществ, что позволит минимизировать негативное влияние на здоровье населения, окружающую среду и связанный с ними экономический ущерб. Представлены результаты токсиколого-гигиенических исследований технического продукта циазофамида 95%, идентифицированы его опасности для здоровья человека, определены классы опасностей. Показано, что технический продукт циазофамида 95% относится к малоопасным веществам по острой токсичности при пероральном и эпикутанном путях поступления, не обладает раздражающим, сенсибилизирующим и кумулятивным действием.

Ключевые слова: циазофамид, токсичность, раздражающее действие, сенсибилизация, кумуляция.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21001

Toxicological and hygienic studies of the technical product cyazofamide

Svetlana Yu. Petrova[✉], and Tatyana N. Gomolko

Republican Unitary Enterprise «Scientific practical centre of hygiene», Minsk, Belarus, e-mail: petrova524a@mail.ru

Received: March 28, 2022; Revised: April 26, 2022; Accepted: May 4, 2022

Abstract – In order to prevent the adverse effects of the use of plant protection products, to scientifically substantiate risks in conditions of actual use and to develop measures for safe handling, it is necessary to conduct toxicological and sanitary-chemical studies of new formulations, assess the risk in their use and hygienic regulation of new active substances, which

will minimize negative impact on public health, the environment and the associated economic damage. It has been shown that the technical product cyazofamide 95% belongs to low-hazard substances in terms of acute toxicity with oral and transdermal routes of intake, does not have an irritating, sensitizing and cumulative effect.

Keywords: cyazofamide, toxicity, irritant effect, sensitization, cumulation.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая продукция является неотъемлемой частью жизни в современном мире. Современное развитие экономики тесно связано с широким использованием химических веществ, которые с одной стороны стимулируют рост уровня жизни населения, но с другой стороны, могут привести к потенциально негативному воздействию на состояние здоровья человека и окружающей среды. В последние десятилетия отмечается стремительный рост производства химических веществ и объема торговли ими, что вызывает озабоченность в связи с возможным риском, связанным с использованием опасных пестицидных составов [1].

Как и в большинстве стран мира, в Беларуси отмечается тенденция к увеличению числа регистрируемых средств защиты растений, что объясняется совершенствованием состава препаративных форм, необходимостью ротации пестицидов с целью снижения химической нагрузки на население. По состоянию на март 2022 г. в Беларуси зарегистрировано более 450 действующих веществ средств защиты растений, препаративных форм – более 800 [2].

Вместе с тем следует отметить, что на рынок поступают технические продукты действующих веществ, произведенные в том числе и на новых производственных площадках.

В частности, данный технический продукт содержит 95% действующего вещества – циазофамида, оставшиеся 5% – примеси, сведения о которых отсутствуют и которые могут отличаться от присутствующих в уже испытанном техническом продукте.

Существует опасение, что действие содержащихся в данном техническом продукте примесей на живые организмы не изучено в полной мере, что может отразиться на опасных свойствах технического продукта, поэтому для обеспечения безопасного применения технического продукта циазофамида 95% необходимо идентифицировать и классифицировать его опасные для здоровья свойства.

Согласно требованиям к проведению государственной экспертизы, действующие вещества средств защиты растений, поступающие в промышленное производство и применение, должны подвергаться токсиколого-гигиеническим исследованиям в объеме первичной и/или полной токсикологической оценки [3].

Цель исследования: изучить параметры острого токсического действия, раздражающие, сенсibiliзирующие и кумулятивные свойства технического продукта циазофамида 95% в экспериментах на лабораторных животных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся технический продукт циазофамида с содержанием основного компонента 4-chloro-2-cyano-N,N-dimethyl-5-p-tolylimidazole-1-sulfonamide (циазофамида) 95% (рис. 1). Технический продукт циазофамида представляет собой твердый кристаллический порошок, желтого цвета, со слабым запахом, температурой плавления: 147°C, плотностью 1,450 г/см³ при 20°C.

Для выполнения задач, которые включали изучение острого токсического действия при поступлении в желудок и нанесении на кожу технического продукта циазофамида, также его раздражающие, сенсибилизирующие и кумулятивные свойства, осуществлены экспериментальные исследования на уровне целого организма, отдельных его органов и систем. Исследования проведены в соответствии с методическими указаниями [4] и ГОСТ 32644-2014 [5], инструкциями [6], справочниками [7, 8] и методами статистики [9], содержащими методы изучения опасных для здоровья свойств химических веществ.

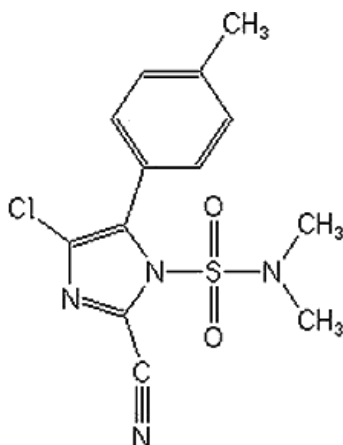


Рис. 1. Структурная формула циазофамида

Fig. 1. Structural formula of cyazofamid

В опытах использовали 3 вида лабораторных животных обоего пола, поставляемых виварием республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», г. Минск, Республика Беларусь: нелинейные белые мыши (исходная масса 17-23 г), рандомбредные белые крысы (исходная масса 180-210 г), кролики породы «Советская Шиншилла» (4,2-4,5 кг), после двухнедельного карантинного содержания. Для экспериментов были выбраны активные животные, хорошо поедающие корм с гладким и блестящим шерстным покровом, нормальной окраской видимых слизистых оболочек, которые содержались на стандартном рационе вивария. Обращение с животными соответствовало этическим принципам надлежащей лабораторной практики [10]. Для изучения острого токсического действия при нанесении на кожу и местного раздражающего действия шерсть выстригали на симметричных участках спины по обе стороны от позвоночника, оставляя шерстяной покров между ними в 2 см. Правый бок служил для аппликации изучаемого вещества, левый – для контроля.

Токсикологическое исследование проведено в объеме, который позволил дать оценку токсичности и опасности технического продукта циазофамида в острых опытах при различных путях поступления в организм (введении в желудок: внутрижелудочном, интрагастральном), нанесении на кожу: эпикутанном, накожном, трансдермальном), определить способность к кумуляции при повторном интрагастральном дозозмонотонном воздействии, изучить проявления местно-раздражающих и сенсibiliзирующих свойств (таблица 1).

Таблица 1. Схема экспериментальных токсикологических исследований технического продукта циазофамида

Table 1. Scheme of experimental toxicological studies of the technical product of cyazofamide

Вид исследования	Основные регистрируемые параметры	Количество и вид животных или др.
Острая пероральная токсичность	Количество летальных исходов и время наступления гибели, симптомы интоксикации, поведенческие показатели, состав крови	12 крыс
Токсичность при однократном накожном нанесении	Симптомы интоксикации, динамика массы тела, относительные коэффициенты массы внутренних органов	14 крыс
Изучение местно-раздражающих свойств	Выраженность эритемы, толщина кожной складки	12 крыс
Изучение ирритативного действия	Гиперемия конъюнктивы и роговицы, отек век, выделения из глаза	3 кролика
Изучение сенсibiliзирующей способности	Величина отека в тесте опухания лапы мыши	20 мышей
Изучение кумулятивных свойств	Количество летальных исходов и время наступления гибели, симптомы интоксикации, динамика массы тела, относительные коэффициенты массы внутренних органов, клинико-лабораторные показатели крови	20 крыс

Изучение острой пероральной токсичности. В задачи исследования входило определение среднесмертельных и токсических доз, среднеэффективного времени наступления летальных исходов, изучение клинических проявлений отравления.

Острое отравление моделировали однократным введением циазофамида в желудок крысам-самцам массой 220 ± 10 г с помощью иглы-зонда в дозах 5010,0; 6340,0; 7940,0 и 10 000,0 мг/кг методом накопления. Каждую дозу испытывали на 3 интактных животных одного пола с последующим наблюдением в течение 14 суток с регистрацией клинической картины отравления и симптомов интоксикации [6].

Количественные параметры острой токсичности определяли пробит-анализом по методу Литчфилда и Уилкоксона в изложении М.Л. Беленького с уточнением характеристик потенциальной опасности смертельного отравления

[6]. По количеству летальных исходов определяли среднесмертельную дозу (DL_{50ac}).

Изучение токсичности при однократном нанесении на кожу.

Для изучения острого токсического действия при поступлении через кожу технический продукт циазофамида в дозе 2500 мг/кг равномерно наносили на поверхность кожи спины площадью 4 см х 5 см и втирали его в кожу стеклянной палочкой легкими массирующими движениями. Для предотвращения слизывания, животных фиксировали в специальных домиках на 4 часа. Эксперимент проведен на 7 беспородных крысах-самцах массой 180-200 г. Экспозиция составила 4 часа. Наблюдение за состоянием животных в первые 8 часов после нанесения проводили ежечасно, в последующие 14 дней – ежесуточно с регистрацией времени появления и исчезновения признаков токсичности и гибели [6].

Изучение местно-раздражающих свойств. Исследование проведено на 6 самцах белых беспородных крыс. На выстриженные участки кожи спины белых крыс размером 4 см х 4 см с правой стороны однократно наносили циазофамид в дозе 20 мг/см². Время экспозиции – 4 часа. По окончании аппликаций остатки вещества удаляли теплой водой [6].

Обработанный участок покрывали марлевой повязкой и фиксировали не вызывающей раздражения лентой, чтобы предотвратить доступ к месту аппликации и заглатывание/вдыхание образца. После 4-х часовой экспозиции остаток циазофамида удаляли с помощью воды и мыла, избегая грубых растираний, способных вызывать повреждение кожи. Ватным тампоном, смоченным в мыльном растворе, проводили смыв с участка кожи, на котором проводили аппликацию циазофамида. Манипуляцию повторяли 2 раза, затем сухим тампоном промокали участок кожи.

Кожа каждого животного на месте аппликации осмотрена на наличие кожно-раздражающей реакции через 1 час, 24, 48 и 72 часа после снятия повязки и затем 1 раз в день в течение 14 суток. Оценку в баллах функционального состояния кожи по выраженности эритемы и величины отека, и классификацию выраженности раздражающих свойств осуществляли по критериям, приведенным в таблице 2.

Изучение ирритативного действия. Исследования проведены на кроликах-альбиносах. Оба глаза каждого животного осматривались за 24 часа до начала исследования на наличие повреждений. Использованы здоровые взрослые молодые особи в количестве 3 штук. Циазофамид в количестве 50 мкл вносили в конъюнктиву одного глаза каждого животного после аккуратного отведения нижнего века от глазного яблока; глаз, не подвергшийся обработке, использовали в качестве контрольного. Глаза животного не промывали в течение 24 часов после внесения циазофамида и осматривали через 1, 24, 48 и 72 часа после введения вещества. Период наблюдения по учету поражений глаз (конъюнктивальной, роговой и радужной оболочки) длился 14 суток [6].

Таблица 2. Классификация кожных реакций.**Table 2.** Classification of skin reactions.

Образование эритемы и отека	Уровень классификации
Отсутствие эритемы и отека	0
Слабая эритема (едва заметная, розоватый тон) Слабый отек (едва заметный)	1
Умеренно-выраженная эритема (розовато-красный тон). Умеренный отек (область отека хорошо различима за счет определенной припухлости)	2
Выраженная эритема (красный тон). Выраженный отек (припухлость примерно на 1 мм)	3
Резко-выраженная эритема (говяжья краснота) – образования ожога, препятствующего классификации эритемы (ярко-красный тон). Резко выраженный отек (припухлость более 1 мм и выход отека за границы области экспозиции).	4

Проводили расчет по каждому животному, затем вычисляли среднегрупповой показатель.

Изучение кумулятивных свойств. Экспериментально оценку кумулятивных свойств по методу Ю.С. Кагана и В.В. Станкевича [6] проводили путем введения в желудок с помощью иглы-зонда фиксированной дозы технического продукта циазофамида, составляющей 1/10 от DL_{50ac} (1000,0 мг/кг) самцам белых крыс в течение 60 суток 5 раз в неделю. Контрольной группе вводили дистиллированную воду в эквивалентных объемах. В ходе эксперимента регистрировали проявления клинической картины отравления, изменения массы тела животных, а также сроки их гибели.

На 60-е сутки эксперимента после одномоментной декапитации крыс при аутопсии определены относительные коэффициенты массы внутренних органов, изучен морфологический состав и показатели кислотно-основного состояния крови, а также, определен ряд биохимических показателей мочи и сыворотки крови [7, 8]. Коэффициент кумуляции рассчитывали отношением суммарной дозы вещества при многократном введении, вызвавшей гибель 50% животных, взятых в эксперимент, к DL_{50} , установленной при однократном введении.

Изучение сенсibilизирующей способности. Экспресс-сенсibilизацию осуществляли на модели воспроизведения гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ) на белых мышах. В опытную и контрольную группы отобрано по 10 беспородных белых мышей. Животных сенсibilизировали 100 мкг циазофамида однократно внутрикожно в основание хвоста туберкулиновым или микрошприцом. Циазофамид растворяли в стерильном физиологическом растворе таким образом, чтобы сенсibilизирующая доза на 1 животное содержалась в 30 мкл (0,35% рабочую концентрацию). Из рабочей концентрации циазофамида готовили в соотношении 1:1 смесь с иммуностимулятором – полным адьювантом Фрейнда (ПАФ) при их тщательном эмульгировании (перемешивании на магнитной мешалке). Опытным животным вводили по 60 мкл сенсibilизирующей дозы в ПАФ,

контрольным – 60 мкл смеси ПАФ с растворителем (без изучаемого вещества) [6].

Выявление сенсibilизации проводили на 6-е сутки опыта провокационной пробой – по тесту опухания лапы мыши (ТОЛМ).

В подушечку задней лапы (под апоневроз) контрольных и опытных животных вводят разрешающую дозу циазофамида (100 мкг). При этом применяли рабочие концентрации вещества, используемые для сенсibilизации, в объеме 40 мкл. О величине отека (показатель ТОЛМ), то есть о развитии ГЗТ, судили по разнице в толщине лапы, измеряемой до и через 24 часа после перкутанного тестирования инженерным микрометром в мм.

Сравнивали среднегрупповые показатели ТОЛМ опытных и контрольных животных в абсолютных (мм) и относительных (балл) единицах. Оценку ТОЛМ в баллах проводят по следующей шкале: 0 баллов – ТОЛМ до 0,1 мм; 1 балл – 0,11-0,20 мм; 2 балла – 0,21-0,30 мм; 3 балла – 0,31-0,40 мм; 4 балла – 0,41-0,50 мм; 5 баллов – 0,51 мм и более.

Экспериментальные данные выражали в когерентных единицах СИ. Полученные в опытах материалы для оценки достоверности подвергали статистической обработке общепринятыми методами [9]. При оценке различий между группами использовали параметрический t-критерий Стьюдента или непараметрический U-критерий Манна-Уитни. Количественные параметры представлены в виде среднего значения (М) и 95% доверительного интервала ($\pm 95\%$ ДИ), либо в виде медианы (Me) и интерквартильного размаха [25%; 75%]. Критическим уровнем значимости при проверке статистических гипотез был принят $p \leq 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение острой токсичности технического продукта циазофамида при внутрижелудочном введении и кожном нанесении

Смертность экспериментальных животных после внутрижелудочного введения циазофамида приведена в таблице 3.

Таблица 3. Смертность экспериментальных животных после внутрижелудочного введения циазофамида.

Table 3. Mortality of experimental animals after intragastric administration of cyazofamide.

Группа	Доза, мг/кг массы тела	Сроки гибели после введения									Итоговая смертность
		1 День (день введения)					Дни				
		30 минут	1ч	2ч	3ч	4ч	2	3	4	5-14	
1	5010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/3*
2	6340	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/3
3	7940	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/3
4	10000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/3

*Смертность/общее количество животных в группе

В условиях однократного внутрижелудочного введения в дозах 5010,0; 6340,0; 7940,0 и 10 000,0 на протяжении 14 суток наблюдения гибели животных не отмечено. DL₅₀ для белых крыс-самцов составила более 10 000,0 мг/кг, что

позволило отнести технический продукт циазофамид к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном внутрижелудочном введении согласно ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» и разделу 15 (Требования к пестицидам и агрохимикатам) Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [11, 12].

При нанесении на кожу гибель животных и выраженные симптомы интоксикации отсутствовали. DL_{50} при нанесении на кожу белых крыс составила более 2500 мг/кг, что позволило отнести технический продукт циазофамид к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном нанесении на кожу [11, 12].

Клинические проявления острой интоксикации при всех путях поступления (пероральный, накожный): слабая эритема на месте нанесения, покраснения вокруг глаз и/или носа и аногенитальное окрашивание наблюдались в течение нескольких дней после введения циазофамида.

Исследование раздражающих свойств при однократном воздействии на неповрежденные кожные покровы и слизистые оболочки глаз, изучение сенсибилизирующего действия

1. Определение кожно-раздражающего действия.

На месте аппликации циазофамида при осмотре через 1, 24, 48 и 72 часа после удаления повязки, а также контрольные участки кожи (левый бок) всех животных оставались без изменений. На протяжении всего экспериментального периода эритемы и отека не выявлено. Средний балл кожно-раздражающей реакции через 24, 48 и 72 ч и в течение последующего срока наблюдения после удаления повязки составил 0,00 баллов (таблица 4).

Таблица 4. Средний балл кожно-раздражающей реакции у каждого животных после 4-часовой аппликации технического продукта циазофамид.

Table 4. Mean score of skin-irritant reaction in each animal after 4-hour application of the technical product cyazofamide.

Номер животного	Место аппликации	Средний балл кожно-раздражающей реакции	
		Эритема	Отек
1	Правый бок	0,00	0,00
2	Правый бок	0,00	0,00
3	Правый бок	0,00	0,00
4	Правый бок	0,00	0,00
5	Правый бок	0,00	0,00
6	Правый бок	0,00	0,00
1	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
2	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
3	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
4	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
5	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
6	Левый бок (контроль)	0,00	0,00
Суммарный балл		0,00	0,00

По результатам исследований установлено, что технический продукт циазофамид не обладает раздражающим действием на кожные покровы крыс (4 класс) [12].

2. Изучение раздражающего действия технического продукта циазофамид на слизистые оболочки глаз.

Однократная инстиляция технического продукта циазофамида в нижний конъюнктивальный свод глаз кроликов приводила к повышенному увлажнению глаза, проходящему в течение первых 15 минут-получаса наблюдения. Гиперемии конъюнктивы и роговицы, отека не отмечено. Средний балл раздражающего действия технического продукта циазофамида на слизистые оболочки глаз кроликов через 24, 48 и 72 ч и в течение последующего срока наблюдения составил 0,00 баллов. Технический продукт циазофамид является веществом, не обладающим раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, и относится к 4 классу согласно разделу 15 (Требования к пестицидам и агрохимикатам) Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [12].

3. Сенсибилизирующее действие на белых мышах.

Внутрикожное введение в основание хвоста белых мышей изучаемого вещества не сопровождалось при постановке разрешающей внутрикожной пробы развитием отечно-пролиферативной реакции. Выраженность реакции по абсолютному (мм) и относительному (в баллах) показателям у животных опытной группы не отличалось от таковых в соответствующей контрольной группе. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5. Показатели аллергизации белых мышей, сенсибилизированных внутрикожно техническим продуктом циазофамид, $\bar{X}_{cp} \pm S_{xcp}$

Table 5. Indicators of allergization of white mice sensitized intradermally with the technical product cyazofamide, $\bar{X}_{av} \pm S_{xav}$

Показатели	Группы сравнения		
	Единица измерения	Контроль	Опыт
Абсолютный показатель	мм	0,014±0,004	0,02±0,003, P=0,31
Относительный показатель	балл	0,00	0,00

По результатам исследований установлено, что технический продукт циазофамид не обладает сенсибилизирующим действием (4 класс) [12].

Изучение кумулятивных свойств технического продукта циазофамида при внутрижелудочном введении

В ходе эксперимента не отмечено гибели лабораторных животных, отмечено достоверное снижение массы тела опытной группы по сравнению с контрольными животными (таблица 6).

Таблица 6. Масса тела белых крыс при внутрижелудочном введении технического продукта циазофамид, Ме (25%, 75%)**Table 6.** Body weight of white rats after intragastric administration of the technical product cyazofamide, Me (25%, 75%)

Группы животных	Показатели
	Масса тела, г
Контроль	281,43±9,04 (250; 305)
Технический продукт циазофамид	242,86±7,23 (220; 280) p=0,01*

*Статистически достоверные отличия от контроля при p<0,05

При дозозависимом введении технического продукта циазофамида отмечено увеличение относительного коэффициента массы печени и надпочечников (таблица 7).

Таблица 7. Относительные коэффициенты масс внутренних органов белых крыс при внутрижелудочном введении технического продукта циазофамида, Ме (25%; 75% квартили)**Table 7.** Relative mass coefficients of the internal organs of white rats after intragastric administration of the technical product cyazofamide, Me (25%; 75% quartile)

Исследуемые показатели, кг ⁻³ /кг	Группы животных	
	Контроль	Технический продукт циазофамид
ОКМ печени	29,11±0,79 (24,82; 31,47)	33,73±0,5 (31,91; 35,3) P=0,002*
ОКМ почек	7,66±0,31 (6,07; 8,33)	8,31±0,27 (7,39; 9,36) P=0,28
ОКМ сердца	3,83±0,19 (3,03; 4,6)	4,2±0,15 (3,86; 4,82) P=0,11
ОКМ селезенки	3,92±0,23 (2,85; 4,5)	4,3±0,13 (3,82; 4,79) P=0,2
ОКМ надпочечников	0,14±0,01 (0,1; 0,15)	0,18±0,01 (0,15; 0,23) P=0,003*

*Статистически достоверные отличия от контроля при p<0,05

Относительные коэффициенты массы почек, селезенки и сердца не отличались от величин, полученных в контрольной группе лабораторных животных.

В ходе эксперимента установлено, что внутрижелудочное введение технического продукта циазофамида привело к изменениям со стороны биохимических показателей крови экспериментальных животных по отношению к контрольной группе: в сыворотке крови опытной группы отмечено снижение активности аспаратаминотрансферазы (таблица 8).

Таблица 8. Биохимические показатели крови белых крыс при внутрижелудочном поступлении технического продукта циазофамида, Ме (25 %; 75 % квартили).**Table 8.** Biochemical parameters of the blood of white rats with intragastric intake of the technical product cyazofamide, Me (25%; 75% of the quartile).

Биохимический состав сыворотки	Вариант	
	Контроль	Технический продукт циазофамида
Глюкоза, ммоль/л	6,64±0,38 (5,38; 8,09)	7,19±0,31 (6,31; 8,46) P=0,23
Общий белок, г/л	58,11±1,69 (52,3; 66,8)	61,76±5,36 (43,1; 79,4) P=0,75
Мочевина, ммоль/л	26,78±0,35 (25,15; 27,83)	27,27±0,34 (26,19; 28,85) P=0,48
АлАТ, Ед/л	69,79±2,52 (63; 79)	70,23±3,55 (59,6; 86,3) P=0,85
АсАТ, Ед/л	176,8±10,23 (146,6; 214,2)	151,46±9,73 (127,8; 203,2) P=0,05*
Креатинин, мкмоль/л	19,56±0,83 (15,52; 22,72)	19,05±0,8 (15,46; 22,49) P=0,34

*Статистически достоверные отличия от контроля при p<0,05

Содержание глюкозы, общего белка, мочевины, креатинина, активность аланинаминотрансферазы не имели отличий от контрольной группы животных.

Количество тромбоцитов, лейкоцитов, уровня гемоглобина и эритроцитов в периферической крови у опытных животных не отличалось от контрольной группы (таблица 9).

Таблица 9. Морфологический состав периферической крови белых крыс при внутрижелудочном введении технического продукта циазофамида, Ме (25 %; 75 % квартили).

Table 9. Morphological composition of the peripheral blood of white rats after intragastric administration of the technical product cyazofamide, Me (25%; 75% quartile)

Морфологический состав крови	Вариант	
	Контроль	Технический продукт циазофамида
Лейкоциты, $10^9/\text{л}$	13,94±1,17 (8,3; 17,3)	16,19±3,1 (8,6; 33,9) P=0,95
Эритроциты, $10^{12}/\text{л}$	8,51±0,16 (7,89; 9,03)	8,53±0,32 (6,91; 9,66) P=0,9
Гемоглобин, г/л	168,71±1,57 (164; 176)	170,14±5,91 (144; 191) P=0,34
Тромбоциты, $10^9/\text{л}$	583,14±42,69 (472; 759)	701,29±54,18 (507; 849) P=0,1

При воздействии технического продукта циазофамида со стороны показателей функционального состояния почек у подопытных животных отмечено повышенное содержание креатинина (таблица 10) по отношению к контрольной группе животных.

Таблица 10. Показатели функционального состояния почек белых крыс при внутрижелудочном введении технического продукта циазофамида, Ме (25 %; 75 % квартили).

Table 10. Indicators of the functional state of the kidneys of white rats after intragastric administration of the technical product cyazofamide, Me (25%; 75% of the quartile).

Вариант	Суточный диурез	pH	Удельный вес	Мочевина, ммоль/л	Общий белок, г/л	Креатинин, мкмоль/л
Контроль	6,6±0,58 (4,28; 8,45)	5,98±0,05 (5,8; 6,2)	1± 0,003 (0,98; 1)	242,13±36,38 (163,42; 391,51)	3,18±1,39 (0; 7,1)	33,28±8,44 (15,99; 68,88)
Технический продукт циазофамида	8,84±1,19 (4,55; 12) P=0,13	6,03±0,04 (5,9; 6,2) P=0,47	1±0,003 (0,98; 1) P=0,69	211,64±14,58 (146,85; 250,45) P=0,75	1,82±1,1 (0; 6,9) P=0,87	521,22±215, 82 (40,29; 1134,86) P=0,04*

*Статистически достоверные отличия от контроля при $p < 0,05$

Достоверных отличий изменения объема суточного диуреза, pH, удельного веса, содержания общего белка и мочевины по сравнению с контрольной группой не выявлено.

Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, что дозозависимое внутрижелудочное введение технического продукта циазофамида в течение двух месяцев (5 раз в неделю) в дозе, кратной $1/10$ LD_{50} , не приводило к гибели животных. Коэффициент кумуляции $> 5,1$. Следовательно, технический продукт циазофамид обладает слабо выраженными кумулятивными свойствами на уровне проявления смертельных эффектов (4 класс) [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов экспериментальных исследований согласно разделу 15 (Требования к пестицидам и агрохимикатам) Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [12], ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [12] технический продукт циазофамида 95% относится к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном внутрижелудочном введении и нанесении на кожу, не обладает раздражающим действием на кожные покровы крыс (4 класс) и слизистые оболочки глаз кроликов (4 класс), не оказывает сенсибилизирующего действия (4 класс). В условиях повторного 60-суточного внутрижелудочного введения технического продукта циазофамида белым крысам в дозе, кратной $1/10_{LD_{50}}$, кумулятивных эффектов по критерию смертности не выявлено, по функциональным изменениям вещество оказывает политропное действие. Коэффициент кумуляции составил более 5,1 (4 класс). Лимитирующий показатель вредного действия на организм технического продукта циазофамида – общетоксическое действие.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Средства защиты растений. <http://selhozhihiya.net/> (дата обращения: 24.03.2022).
2. Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь. <https://ggiskzr.by/reestr/> (дата обращения: 24.03.2022).
3. Инструкция 2.2.3.10–24–81–2006. Требования к проведению государственной санитарно-гигиенической экспертизы средств защиты растений (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 24.12.2006). Минск: Министерство здравоохранения, 2006. 17 с.
4. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов № 4263-87 (утв. МЗ СССР 13 марта 1987 г). Киев, 1988.
5. ГОСТ 32644-2014 Межгосударственный стандарт. Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. <https://docs.cntd.ru/document/1200115815> (дата обращения: 23.03.2022).
6. Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 14.12.2004). Минск: Министерство здравоохранения, 2004. 43 с.
7. Кост Е. А. (1975). *Справочник по клиническим лабораторным исследованиям*. М.: Медицина.

8. Камышников В. С. Справочник по клинико-биохимической лабораторной диагностике. https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf. (дата обращения: 24.03.2022).
9. Рокицкий П.Ф. (1964). *Биологическая статистика*. Минск: Высшая школа, 328 с.
10. ТКП 125-2008. Надлежащая лабораторная практика. (утв. Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 28.03.2008 № 56). Минск, 2008. 35 с.
11. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
12. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенических требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (утв. Решением Комиссии тамож. союза от 28 мая 2010 г. № 29). http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx. (дата обращения: 24.03.2022).

References:

1. Plant protection products. <http://selhozhimiya.net/> (accessed: 24. 03.2022).
2. State register of plant protection products and fertilizers permitted for use on the territory of the Republic of Belarus. <https://ggiskzr.by/reestr/> (accessed: 24.03.2022).
3. Instruction 2.2.3.10–24–81–2006. Requirements for the state sanitary and hygienic examination of plant protection products (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on December 24, 2006). Minsk: Ministry of Health, 2006. 17 p (in Russ).
4. Guidelines for the hygienic assessment of new pesticides No. 4263-87 (approved by the Ministry of Health of the USSR on March 13, 1987). Kyiv, 1988 (in Russ).
5. GOST 32644-2014. Interstate standard. Test methods for the effects of chemical products on the human body. <https://docs.cntd.ru/document/1200115815> (accessed: 24.03.2022).
6. Instruction 1.1.11-12-35-2004. Requirements for the organization of experimental studies for the primary toxicological assessment and hygienic regulation of substances (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on 14.12.2004). Minsk: Ministry of Health, 2004. 43 p (in Russ).
7. Coast, E. A. (1975). *Handbook of Clinical Laboratory Research*. M.: Medicine.
8. Kamyshnikov, V. S. Handbook of clinical and biochemical laboratory diagnostics. https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf. (accessed: 03.24.2022).
9. Rokitsky P.F. (1964). *biological statistics*. Minsk: Higher School, 328 p (in Russ).
10. TCP (Technical Code of Practice) 125-2008. Good laboratory practice. (approved by the Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus on March 28, 2008 No. 56). Minsk, 2008. 35 p.
11. GOST (State Standart) 12.1.007-76 SSBT. Harmful substances. Classification and general safety requirements (in Russ).
12. Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for products (goods) subject to sanitary and epidemiological supervision (control) (approved by the Decision of the Customs Union Commission dated May 28, 2010 No. 29). http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx. (accessed 03.24.2022).



Анализ биологической очистки сточных вод и детоксикации активного ила очистных сооружений

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию: 21.03.2022 г.; после доработки: 05.05.2022 г.; принята в печать: 16.05.2022 г.

Аннотация – Проведен анализ проблем аэробной биологической очистки сточных вод с использованием микроорганизмов активного ила. Отмечено, что при распространении биоочистки на промышленные сточные воды, обладающие непостоянным составом, большим спектром трудно разрушаемых ксенобиотиков, нефтепродуктов и тяжелых металлов, на активный ил стала возлагаться задача водоочистки как от биогенных элементов, так и трудно разлагаемых, токсичных веществ. Это привело к перегрузке активного ила и породило ряд проблем с очистными сооружениями, связанных с необходимостью доочистки сточных вод, регенерации активного ила, утилизации иловых осадков, загрязненных опасными веществами. Цель работы – анализ процессов удаления загрязнителей сточных вод и детоксикации иловых осадков. Дана общая характеристика механизмов очистки сточных вод микроорганизмами активного ила. Выделена важная роль процессов физической и химической адсорбции загрязнителей, а также процессов их внеклеточной, примембранной, внутриклеточной ферментации и транспорта веществ через клеточные оболочки. Рассмотрены процессы изъятия отдельных тяжелых металлов из сточных вод и определены скорости их удаления, а также изучено влияние ионов цинка на удельную ростовую активность бактерий. Отмечено наличие стадий активации, ингибирования и токсичного действия тяжелого металла в зависимости от его дозы. Проведен сравнительный анализ эффективности удаления тяжелых металлов из активного ила методом биотестирования токсичности водных вытяжек осадков при промывке водой, обработке солью кальция, ЭДТА. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования кальциевой и хелатной технологий удаления тяжелых металлов для детоксикации активного ила и быстрого контроля степени его очистки методом биотестирования.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, биотестирование, индекс токсичности, активный ил, биосорбция, тяжелые металлы.

Analysis of waste waters toxicity and detoxication during their biological treatment

Arkadiy V. Ignatenko

Abstract – The analysis of the problems of aerobic biological wastewater treatment using activated sludge microorganisms has been carried out. It is noted that with the spread of bio-purification to industrial wastewater with an unstable composition, a large range of hard-to-destroy xenobiotics, petroleum products and heavy metals, the task of water purification from both biogenic elements and hard-to-decompose, toxic substances began to be assigned to activated sludge. This led to its overload and gave rise to a number of problems of treatment facilities associated with the need for additional wastewater treatment, regeneration of activated sludge, disposal of sludge contaminated with hazardous substances. The purpose of the work is to analyze the processes of wastewater pollutants removal and sludge sediment detoxification. A general description of the mechanisms of wastewater treatment by microorganisms of activated sludge is given. The important role of the processes of physical and chemical adsorption of pollutants, as well as the processes of their extracellular, primembrane, intracellular fermentation and transport of substances through cell membranes is highlighted. The processes of removal of individual heavy metals from wastewater are considered and the rates of their removal are determined, as well as the influence of zinc ions on the specific growth activity of bacteria is studied. The presence of activation, inhibition and toxic effects of heavy metal depending on its dose was noted. A comparative analysis of the efficiency of removing heavy metals from activated sludge by biotesting the toxicity of aqueous extracts of sediments during washing with water, treatment with calcium salt, EDTA was carried out. The data obtained indicate the possibility of using calcium and chelate technologies for the removal of heavy metals for detoxification of activated sludge and rapid control of the degree of its purification by biotesting.

Keywords: biological treatment, waste waters, toxicity index, biotesting, active sludge, biosorption, heavy metals.

ВВЕДЕНИЕ

В 2022 г исполняется 100 лет с момента принятия решения о строительстве биологических очистных сооружений в РФ для сбора и очистки городских сточных вод. В его основе лежала потребность в обеспечении санитарно-гигиенических условий чистоты городской среды и ликвидации вспышек инфекционных заболеваний, связанных с антисанитарией, а также появление более дешевых и безопасных способов очистки сточных вод, чем транспортировка, сброс в естественные водоемы, биопруды и др. [1, 2].

Процессы очистки сточных вод с использованием активного ила были предложены в Англии в начале 1900-ых гг., изучены в США в 1912 – 1914 гг. Н.В. Clarke (Lawrence Experimental Station, Massachusetts) и позже обобщены в РФ [3, 4]. Они были более эффективны, чем биопруды, поля орошения и фильтрации, т.к. требовали меньших площадей и позволяли перерабатывать большие объемы сточных вод в густонаселенных районах.

Биологическая очистка изначально предназначалась для удаления легко окисляемых органических веществ коммунально-бытовых сточных вод и хорошо справлялась со своей задачей. Работа первых очистных сооружений, появившихся в РФ в 1929 – 1933 гг., снизила детскую смертность и заболеваемость населения [2].

В связи с бурным развитием промышленности в РФ в послевоенные годы остро встал вопрос об очистке промышленных сточных вод. Строительство отдельной канализационной сети для сбора и очистки сточных вод промышленных предприятий посчитали нецелесообразным и дорогим мероприятием. Были предложены идеи локальной очистки сточных вод на предприятиях, а также разведения их сточных вод коммунально-бытовыми водами, аэробной и анаэробной биологической обработкой смешанных вод и осадков на городских очистных сооружениях с получением биогаза в метантенках. Однако опасность взрыва метана на очистных сооружениях, а также широкое использование природного газа, нефтепродуктов, электроэнергии затормозили развитие биогазовых технологий.

В 1960–1980-ых гг. классические методы и сооружения аэробной биологической очистки сточных вод активным илом были распространены по всем крупным городам страны.

Аэробная очистка сточных вод, как комплекс мероприятий по удалению загрязнений, содержащихся в бытовых и промышленных сточных водах перед выпуском их в водоёмы, включала 3 основных этапа: механический, биологический, физико-химический [5].

1. Механический этап – предназначен для предварительной очистки сточных вод от грубых и тонкодисперсных примесей: мусора, песка, органических и неорганических взвешенных частиц, способных к седиментации в течение 2 ч, для подготовки сточных вод к биологической очистке. На этом этапе биохимическое потребление кислорода (БПК) сточных вод снижается примерно на 10–20%.

2. Биологический этап – основная стадия очистки сточных вод от растворенных органических и неорганических соединений, снижающая БПК сточных вод на 80–90%. Это наиболее дешевый и универсальный способ очистки сточных вод, близкий к естественным процессам самоочистки воды в природе.

При распространении биологической очистки на промышленные сточные воды, обладающие переменным составом, большим спектром тяжелых металлов, трудно разрушаемых ксенобиотиков, нефтепродуктов, на активный ил негласно стала возлагаться задача очистки сточных вод и от биогенных элементов, и от трудно разлагаемых и токсичных веществ.

Вместе с недостаточной очисткой сточных вод на локальных очистных сооружениях, залповыми выбросами загрязнителей предприятиями в городские сточные воды это приводило к перегрузке активного ила, его гибели, снижению качества очистки сточных вод от биогенных элементов. Все это потребовало введения стадии регенерации активного ила и разработки дополнительных технологических процессов доочистки сточных вод [1, 5, 7].

3. Физико-химический этап. С 1980–1990-ых гг. проводится модернизация очистных сооружений на основе совместного использования биологических и физико-химических методов. Данный этап применяется для доочистки сточных вод от растворённых примесей трудно разрушаемых органических веществ, тяжелых металлов, удаления биогенных элементов азота,

фосфора, для чего используются процессы сорбции, флотации, коагуляции и др. Одним из эффективных сочетаний является применение адсорбционной и биологической очистки сточных вод.

На физико-химическом этапе предусматривается также обеззараживание сточных вод химическими реагентами или путем безреагентной ультрафиолетовой обработки, мембранной фильтрации и др.

Аэробная очистка сточных вод наряду с достоинствами обладает рядом недостатков: более высокими эксплуатационными расходами из-за необходимости перемешивания и аэрации; сложностью поддержания оптимального процесса очистки; образованием большого количества загрязненной опасными веществами биомассы, требующей ее депонирования в специальных местах на длительное время для естественной детоксикации.

С середины 1990-ых гг. введен запрет на бесконтрольное применение сточных вод для орошения, регламентированы требования к химической и биологической безопасности сточных вод и их осадков [8], введены ограничения на их использование в сельском хозяйстве, в лесопитомниках, садоводческих хозяйствах, для ремедиации почв [9, 10].

С 2000-ых гг. в связи с повышением стоимости энергоресурсов и органоминеральных удобрений повышается интерес к анаэробным процессам переработки осадков сточных вод с получением биогаза и удобрений, а также к сочетанию аэробной и анаэробной обработки сточных вод для более глубокой их очистки от биогенных элементов [11–14].

За рубежом в среднем до 40% осадков после переработки используется в сельском хозяйстве в качестве удобрений (рис. 1).

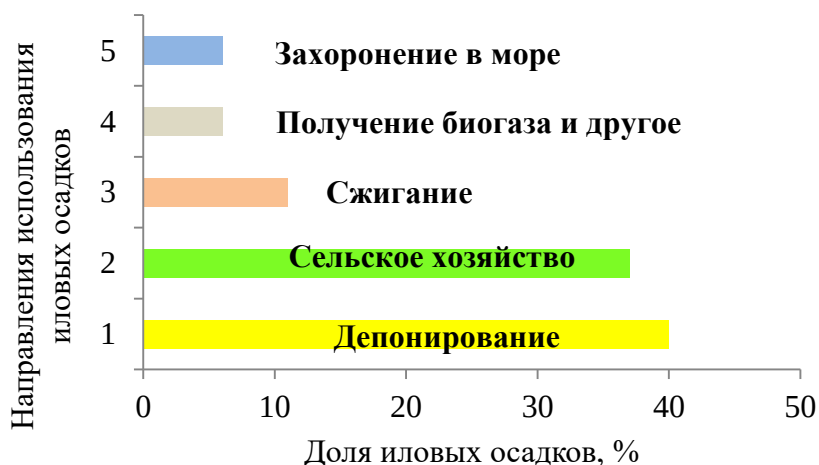


Рис. 1. Использование активного ила в странах Западной Европы

Fig. 1. Usage of active sludge wastes in countries of Western Europe

Быстрый рост населения Земли, численность которого увеличилась в 3 раза по сравнению с началом XX века, и необходимость его жизнеобеспечения привели к росту потребления пресной воды на сельскохозяйственное использование в 7 раз, коммунальное — в 8 раз, промышленное — в 22 раза [15]. При таком росте водопотребления резко стало не хватать водных ресурсов, что потребовало

увеличить степень водоочистки и возврат воды в технологические процессы для обеспечения замкнутого цикла производства [15, 16].

Анализ проблем водоочистки сточных вод в РФ показывает, что в настоящее время только 54,8% очистных сооружений имеют биологическую очистку [17]. Остальные сооружения используют механическую и физико-химическую обработку, не обеспечивающие достаточно глубокой очистки сточных вод и удаляющие лишь дисперсные частицы. Только совместное сочетание механической, физико-химической и биологической очистки повышает глубину очистки сточных вод.

Наблюдается изменение химического состава сточных вод. Отмечается избыток нитратов, фосфатов, моюще-дезинфицирующих веществ, СПАВ, содержащих полифосфаты до 40% их массы.

Сложный химический состав смешанных сточных вод, содержащих легко окисляемые биогенные вещества, трудно биологически окисляемые вещества (нефтепродукты, антибиотики, дезинфицирующие вещества и др.), неразлагающиеся синтетические органические соединения (ксенобиотики), и высокотоксичные вещества (тяжелые металлы, полиароматические углеводороды и их галогенпроизводные и др.), а также недостаточная адаптация к ним микроорганизмов породили ряд проблем очистных сооружений, связанных с перегрузкой активного ила балластными и токсичными веществами, не используемыми в метаболизме клеток.

Только половина очистных сооружений с биологической обработкой справляются с антропогенной нагрузкой и удалением основных биогенных элементов С, N, P, тогда как другая часть не обеспечивает требуемого качества очистки сточных вод. Наиболее эффективно из биогенных элементов удаляется С в аэробных условиях и менее эффективно N и P, что вызывает эвтрофикацию водоемов, куда сбрасываются очищаемые воды. Это потребовало разработки различных способов доочистки сточных вод от биогенных элементов N и P за счет комбинирования аэробных, анаэробных и аноксидных процессов, а также использования реагентной обработки [12, 14].

Активный ил является хорошим биосорбентом и способен накапливать в больших количествах многие загрязняющие вещества, при этом часть из них – субстраты, он биохимически разрушает (самоочищает свою поверхность) и использует для получения энергии и наращивания своей биомассы. Не разрушаемые загрязнители и токсичные вещества, накапливаясь на поверхности активного ила, дезактивируют его и снижают качество очистки сточных вод, создают проблемы с удалением биогенных элементов.

О содержании балластных и токсичных веществ в сточных водах судят по соотношению БПК/ХПК. При его соотношении равном 0,5 и выше проводится традиционная биологическая очистка сточных вод в аэротенках. Достаточность элементов питания для бактерий в биоочистных сооружениях определяется отношением основных биогенных элементов $C : N : P = 100 : 5 : 1$. Значение $БПК_{п}/ХПК$ ниже 0,5 свидетельствует о присутствии в водах значительного количества биологически неразлагаемых примесей и указывают на необходимость совмещения биологической и физико-химической очистки,

прежде всего адсорбции. Практика показала, что данная технология позволяет повысить устойчивость активного ила к залповым выбросам тяжелых металлов и колебаниям химического состава сточных вод [6].

Деактивация активного ила, вызываемая балластными веществами, ингибиторами и токсичными соединениями, требует его периодической регенерации (реактивации). Регенерацию активного ила предусматривают при БПК_п поступающих стоков более 150 мг/л; при наличии в стоках вредных производственных примесей.

Были предложены два основных варианта регенерации активного ила: оксигенация вне аэротенка и регенерация ила в аэротенке [1, 5, 7]. Большее распространение получил второй способ, позволяющий экономить площади очистных сооружений и снижающий затраты на очистку. Недостатком данного способа является циркуляция балластных и токсичных веществ внутри аэротенка.

Остаются, по-прежнему, недостаточно изученными процессы хемо- и биосорбции, а также механизмы самоочистки, регенерации и детоксикации активного ила.

Цель работы – анализ процессов удаления загрязнителей сточных вод и детоксикации иловых осадков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объект исследования – образцы активного ила Минской очистной станции МОС-1 с влажностью 99%, отобранные из иловой камеры. Влажность активного ила определяли методом высушивания образцов до постоянной массы и взвешивания. В качестве солей тяжелых металлов служили сульфат железа, сульфат меди, сульфат цинка, бихромат калия (хч) «Белреахим»), в виде водных растворов солей в диапазоне концентраций 10^{-3} – 10^{-5} М. Для проведения исследований использовали также кислоты серную, ортофосфорную, ч; 1,5-дифенилкарбазид, диэтилдитиокарбамат натрия (ООО «Chemline», РФ), растворы аммиака, хлорида аммония, сульфосалициловой кислоты, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч, «Белреахим»).

Изучение емкости связывания тяжелых металлов проводили в статических условиях при комнатной температуре, используя уравнение Ленгмюра [14], определяя текущую (a) и максимальную (a_{max}) удельную емкость связывания тяжелых металлов.

$$a = (C - C_p) \cdot V/m \quad (1)$$

где C , C_p – текущая и равновесная концентрации тяжелых металлов в растворе, V – объем раствора, m – масса биосорбента.

Относительную величину сорбционной емкости связывания тяжелых металлов (Θ) выражали в процентах от максимальной емкости связывания активного ила (a_{max}) как

$$\Theta = a / a_{\text{max}} \cdot 100(\%). \quad (2)$$

Обработка активного ила ЭДТА или солью Ca^{2+} . Определение $a_{\max}$ проводили после обработки активного ила этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевой солью (ЭДТА), х.ч. (10^{-3} – 10^{-4} М). Для удаления сорбированных на его поверхности тяжелых металлов использовали также малорастворимую соль $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для этого к 1 г илового осадка добавляли 10 мл раствора ЭДТА или суспензии $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 10^{-3} М, выдерживали в течение 30 мин. После этого надосадочную жидкость удаляли центрифугированием и дважды промывали осадок при разведении водой 1/10 при 6000 об/мин, 5 мин. Полученный иловый осадок использовали для дальнейшего анализа связывания тяжелых металлов, а надосадочную жидкость для биотестирования ее токсичности.

Определение удельной скорости роста микроорганизмов. Объектом исследования служили суточные культуры клеток санитарно-показательных микроорганизмов *E. coli* из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ, выращенные на среде ММ9 с глюкозой. Тепловыделение клеток регистрировали на микрокалориметре МКМ-Ц (Казахстан), как описано в [18].

Удельную скорость роста микроорганизмов определяли по формуле:

$$\mu = \ln (q_2 / q_1), \quad (3)$$

где q_1, q_2 – значения мощности тепловыделения клеток на стадии экспоненциального роста в моменты времени t_1, t_2 .

Определение индекса ингибирования и токсичности водных вытяжек активного ила. Обработанные и необработанные осадки активного ила осаждали центрифугированием при 6000 об/мин, 10 мин. После этого к 1 г осадка добавляли 1 – 10 – 100 мл дистиллированной воды, выдерживали в течение 1 ч. Надосадочную жидкость профильтровывали через мембранный фильтр и использовали для определения ингибирующих и токсичных веществ методом биотестирования подвижности клеток *Euglena gracilis*, как описано в [19].

Индекс подвижности клеток (ИП, %) определяли по формуле

$$\text{ИП} = (v_k - v_i) / v_k \cdot 100\%. \quad (4)$$

где v_k, v_i – средние скорости движения клеток в контрольной и анализируемой пробах, соответственно.

При определении обратимого или необратимого характера действия веществ исходные пробы разбавляли дистиллированной водой в соотношениях 1/10, 1/100 и анализировали подвижность клеток, как описано выше. Усреднение показаний двигательной активности клеток проводили по $n = 3$ измерениям.

Кинетика связывания солей тяжелых металлов микроорганизмами активного ила. После обработки активного ила ЭДТА к 100 мл 10% илового осадка добавляли соли тяжелых металлов ($C_0 = 10^{-4}$ М) и выдерживали в течение 1 ч. Отбирали пробы каждые 10 мин, фильтровали надосадочную жидкость через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и определяли содержание в них тяжелых металлов методом спектрофотометрии. При определении $\text{Fe}^{(\text{общ})}$ использовали его реакцию с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения с максимумом на длине волны 400 нм. За содержанием

ионов Cu^{2+} следили по реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия на длине волны 430 нм. Cr^{6+} определяли по реакции с дифенилкарбазидом при 540 нм [19].

В работе применяли следующее оборудование: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), центрифугу Hettich модель EBA-2 (Hettich, Германия), аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), одноканальные дозаторы Thermo Scientific Finnpiquette F1 фиксированного объема 10 – 1000 мкл и наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия), фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм. Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH 211 (Hanna Instruments, Германия).

Полученные данные обрабатывали статически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Общая характеристика механизмов удаления загрязнителей сточных вод микроорганизмами активного ила

Среди микроорганизмов активного ила основную функцию по удалению загрязнителей из сточных вод выполняют бактерии, в виду того, что это наиболее многочисленная (10^{12} кл/г) и многообразная (несколько сотен видов) группа микроорганизмов, отличающаяся широкой, но не безграничной всеядностью и способностью преобразовывать вещества неорганической и органической природы, имеющая высокую удельную поверхность обмена (до $1200 \text{ м}^2/\text{г}$), максимальную среди других микроорганизмов скорость метаболизма и ростовую активность ($t_{\text{удв}}$ до 20 мин).

Бактерии, как и мицелиальные грибы, растительные организмы не имеют системы осмотической регуляции и для обеспечения своей устойчивости используют жесткие клеточные стенки. В случае Гр (+) бактерий они образованы толстым слоем пептидогликана – муреина поверх бактоплазматической мембраны, а в случае Гр (–) бактерий – тонким слоем муреина в периплазматическом пространстве между двумя бактоплазматическими мембранами.

Бактерии, являясь прокариотами, не имеют внутренней системы пищеварения, включающей систему вакуолей с пищеварительными ферментами, как у эукариот. У бактерий сформировался голофитный способ питания, который предусматривает перенос низкомолекулярных веществ через поверхность внутрь клеток. В случае присутствия высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и др.), бактериальные клетки могут их утилизировать путем выброса в окружающую среду гидролитических ферментов, расщепляющих сорбированные биополимеры до мономеров, а затем их транспорта внутрь клеток для завершающей деструкции. За сутки одна бактериальная клетка может переработать питательных веществ в 30–40 раз больше своей массы.

Удаление загрязнителей микроорганизмами активного ила при аэробной очистке сточных вод является сложным, многоэтапным процессом, включающим следующие стадии [11]:

- 1) адсорбция субстратов на клеточной поверхности;
- 2) расщепление адсорбированных субстратов внеклеточными ферментами;
- 3) поглощение растворенных веществ клетками;
- 4) рост, эндогенное дыхание и размножение клеток;
- 5) выделение продуктов метаболизма;
- 6) «выедание» первичной популяции микроорганизмов (редуцентов) вторичными потребителями (консументами 1-го порядка) для омолаживания ила и поддержания его активности.

В идеале протекание всех стадий очистки должно приводить к полной минерализации загрязнителей сточных вод до солей, газов и воды. В реальности на процессы удаления веществ из сточных вод оказывают влияние различные факторы, включающие: внешнюю и внутреннюю диффузию, сорбцию, десорбцию, необратимое связывание веществ, выделение внеклеточных ферментов, активность ферментативных систем, осуществляющих превращения и транспорт веществ, наличие токсичных и балластных веществ, снижающих жизнеспособность и активность клеток активного ила и др.

Растворенные питательные вещества поступают в бактерии через свободную поверхность клеток, преодолевая ряд барьеров: у Гр (+) бактерий – микрокапсулу, клеточную стенку и бактоплазматическую мембрану, у Гр (–) бактерий – 2 бактоплазматические мембраны, клеточную стенку и периплазматическое пространство. Для капсулообразующих микроорганизмов перенос веществ осуществляется через слизистый слой и три клеточные оболочки: капсулу, клеточную стенку и бактоплазматическую мембрану.

Упрощенная схема процесса изъятия и превращения загрязнителей клетками активного ила для бактерий приведена на рисунке 2.

Слизь, капсулы и клеточные стенки способны свободно пропускать через свою молекулярную сеть низкомолекулярные вещества до 1000 Да и задерживают более крупные молекулы.

Механизмы транспорта веществ через мембраны клеток. Из 3-х основных оболочек бактерий наиболее полно изучены механизмы транспорта веществ через мембраны клеток, как основной барьер, лимитирующий скорость попадания веществ в клетки.

Они включают процессы, протекающие без затрат энергии по градиенту концентраций: диффузию через липидный бислой, движение через поры, облегченную диффузию с подвижными и фиксированными белками-переносчиками (транслоказами); процессы активного транспорта против градиента концентраций, с затратами энергии и белками-переносчиками – пермеазами, сходными с ферментами и обладающими субстратной специфичностью. Детально также исследованы процессы внутриклеточной ферментации субстратов [20]. Менее изученными остаются процессы переноса веществ через капсулы и клеточные стенки, примембранного пищеварения, открытые акад. Уголевым А. М. [21, 22], а также процессы внутримембранной ферментации [23, 24].

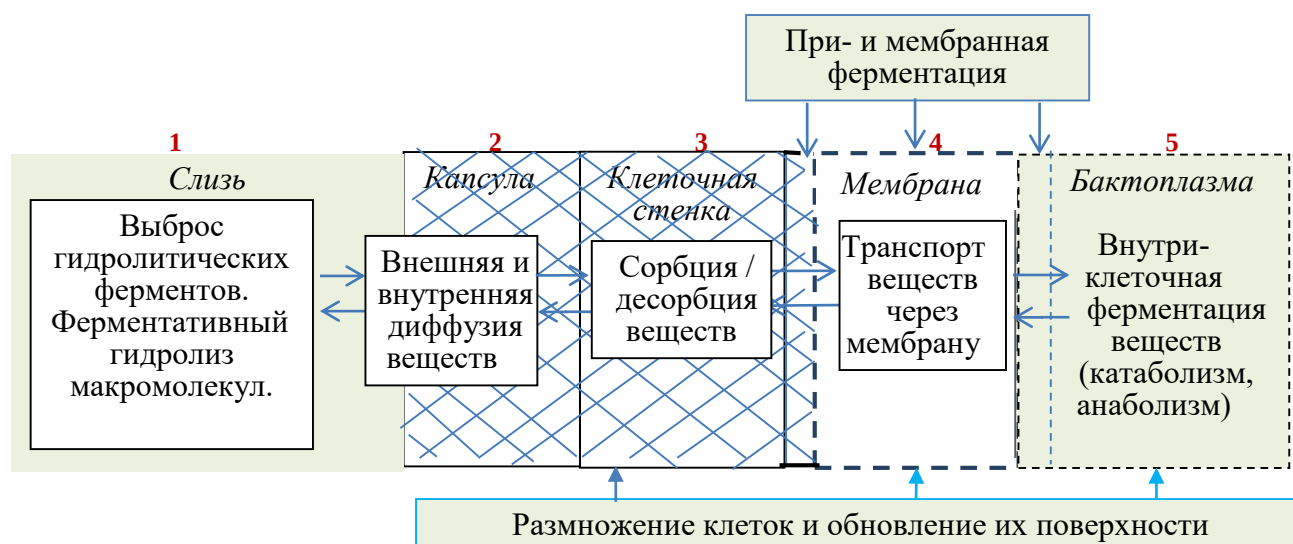


Рис. 2. Упрощенная схема удаления загрязнителей из сточных вод бактериями:

1 – внешняя среда, слизь; 2 – микро-, макрокапсула (50–200 нм), 3 – клеточная стенка (20–80 нм), 4 – бактоплазматическая мембрана (5–10 нм), 5 – бактоплазма клеток (500–3000 нм)

Fig. 2. Simplified scheme for the removal of pollutants from wastewater by Gr+ bacteria: 1 – external environment, mucus; 2 – micro-, macro-capsule (50–200 nm), 3 – cell wall (20–80 nm), 4 – bactoplasmic membrane (5–10 nm), 5 - cell bactoplasm (500 – 3000 nm)

В основе начальных стадий удаления загрязнителей сточных вод бактериями лежат процессы диффузии и сорбции веществ на поверхности клеток, которые зависят как от природы молекул, их молекулярной массы, концентрации, так и количества мест, энергии связывания с поверхностью биосорбента. Основным регулятором сорбционно / десорбционных процессов служит соотношение свободной площади поверхности к объему клеток.

Диффузия является одним из основных процессов переноса веществ, при этом она осложняется сложной структурой биообъектов и наличием микро- и макропор с размерами от 10^{-9} до 10^{-5} м, протеканием внешней и внутренней диффузии, отличающихся величинами коэффициентов диффузии: твердотельная – менее 10^{-9} м²/с, поверхностная – менее 10^{-7} м²/с, свободная – 10^{-4} – 10^{-5} м²/с) [25].

Многие биологически важные низкомолекулярные вещества, такие, как аминокислоты, сахара переносятся не путем молекулярной диффузии, а путем облегченной диффузии с участием белков переносчиков, что ускоряет процессы их транспорта по сравнению с обычной диффузией [26].

Пассивная и облегченная диффузия обеспечивают только транспорт веществ по градиенту концентраций, но не накопление их в клетках. Для этого используется активный транспорт.

Для биосорбентов характерно сложное сочетание процессов диффузии, адсорбции, десорбции, хемосорбции, транспорта веществ внутрь клеток, ферментации. Сочетания данных процессов мало изучены, поэтому при описании удаления загрязнителей из сточных вод они, как правило, совместно не рассматриваются. Более того, обходятся стороной вопросы о выделении внеклеточных ферментов и их прохождении через поры клеточной стенки,

способные пропускать низкомолекулярные вещества (до 1000 Да), тогда как молекулярная масса внеклеточных ферментов на 1 – 2 порядка выше.

Адсорбционные процессы на поверхности клеток. Наиболее быстрой начальной стадией удаления веществ из сточных вод является их адсорбция на поверхности клеток. Различают два механизма адсорбции веществ, отличающиеся энергией связывания молекул с поверхностью – физическая адсорбция (0 – 40 кДж/моль) и химическая адсорбция (40 – 400 кДж/моль). Физическая адсорбция не требует энергии активации и поэтому протекает очень быстро [27]. Физическая сорбция и десорбция являются обратимыми процессами, что обеспечивает перенос веществ по всей поверхности и в глубину сорбента до мест хемосорбции.

При хемосорбции процессы связывания необратимы, требуется энергия активации и десорбция практически не наблюдается. Высвобождение хемосорбированных молекул возможно в результате протекания химических реакций, разрывающих отдельные связи молекул с поверхностью.

В случае биосорбентов, захватывающих субстраты из окружающей среды преимущественно хемосорбцией, главным образом за счет образования фермент-субстратных комплексов, самоочистка поверхности клеток от субстратов осуществляется путем их внеклеточной и примембранной ферментативной деструкции, модификации и транспорта продуктов внутрь клеток белками переносчиками для их дальнейшего метаболизма.

Считается, что взаимодействие активного ила с загрязнителями сточных вод протекает в 2 стадии, различающиеся скоростями процессов [16]. На первой быстрой стадии изъятия веществ из сточных вод, осуществляемой обычно во второй секции аэротенка, происходит адсорбция мелкодисперсных и растворимых примесей органических и неорганических веществ сточных вод на поверхности микроорганизмов активного ила.

На второй, более медленной стадии, осуществляется ферментативная деструкция и транспорт низкомолекулярных веществ внутрь клеток, где они вступают в ферментативные реакции катаболизма и анаболизма, приводящие к наращиванию биомассы активного ила.

В данном представлении не учитывается, что вместе с легко и трудно окисляемыми субстратами на поверхности активного ила сорбируются не метаболизируемые ксенобиотики и тяжелые металлы, которые не расщепляются из-за отсутствия необходимых ферментов, трудно окисляются из-за нехватки кислорода или в виду ингибирования ферментов. По мере насыщения поверхности клеток балластными и токсичными веществами уменьшается количество активных центров связывания субстратов и нарушаются процессы их транспорта и утилизации клетками. Процессы очистки поверхности клеток от балластных и токсичных веществ, а также саморегенерации активного ила в литературе не рассматриваются.

Ферментативные процессы и стадии доставки веществ или ферментов к месту их действия. Для биосорбентов при удалении загрязнителей сточных вод важную роль играют ферментативные процессы и стадии доставки веществ или ферментов к месту их действия.

Все ферменты бактериальных клеток по времени функционирования делятся на конституционные и адаптивные (индуцибельные). Первые синтезируются и непрерывно работают для поддержания жизнедеятельности клеток. Синтез индуцибельных ферментов осуществляется только при появлении субстратов во внешней среде. По сложности организации ферменты делятся на простые, моносубъединичные, и сложные, содержащие несколько субъединиц и кофакторы. По месту проявления своей ферментативной активности бактериальные ферменты подразделяются на внутриклеточные, примембранные, внутримембранные и внеклеточные [20, 28–31]. Последние должны преодолеть все защитные оболочки клеток для попадания во внешнюю среду и разрушения макромолекул до мономеров, способных проникать через поры клеточной стенки к мембране и внутрь клеток.

Роль внеклеточных ферментов. Важную роль среди внеклеточных ферментов играют гидролазы. Гидролитические ферменты синтезируются внутри клеток и находятся в неактивной форме в процессе переноса через клеточные оболочки для исключения их биоповреждения.

Поскольку свободная вода является универсальным субстратом, принимающим участие в реакциях гидролиза биополимеров с помощью гидролитических ферментов и находится в окружающей среде в избытке (55 М), то равновесие реакции смещено в сторону распада биополимеров до мономерных соединений, из которых они образованы.

Внутри клеток, где вода связана с коллоидными структурами, гидролазы могут в специальных условиях осуществляться и обратные реакции синтеза биополимеров.

У бактерий, имеющих наружный тип пищеварения, гидролитические внеклеточные ферменты являются простыми, индуцибельными, с низкой молекулярной массой, различающейся в зависимости от типа гидролизуемых реакций: липолитические 7–14 кДа, протеолитические 18–28 кДа, сахаролитические 50–70 кДа, что облегчает им проникновение через бактериальные оболочки наружу [29, 30].

Гр (+) бактерии выделяют множество гидролаз сразу в окружающую среду. У Гр (–) микроорганизмов они накапливаются в периплазматическом пространстве клеток между двумя бактоплазматическими мембранами.

Затем они активируются за счет различных механизмов: при взаимодействии с ионами металлов; при ограниченном протеолизе и отщеплении пептидов из предшественников; путем химической модификации (фосфорилирование, дефосфорилирование) или путем аллостерической регуляции [30].

Системы переноса макромолекул во внешнюю среду. В процессе эволюции у бактерий сформировалось 7 основных систем переноса макромолекул во внешнюю среду, различающихся по структуре и функциям [32].

1) Система секреции I типа (рис. 3, а) – транспортирует белки через внутреннюю, наружную бактоплазматические мембраны и клеточную стенку в один этап путем образования в них одного общего канала.

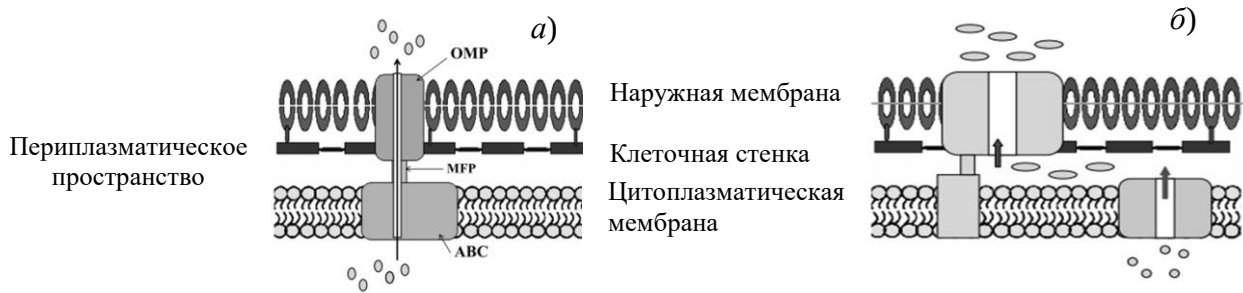


Рис. 3. Системы секреции Гр (–) бактерий I (а) и II (б) типов [32].

Fig. 3. Systems of Gram (–) bacterial secretion I (a), II (b) types [32].

Она включает 3 компонента: АТФ-связывающую касету (ABC), белки соединяющие мембраны (MFP) и белки наружной мембраны (OMP). Этим путем секретируются токсины, металлопротеазы и ряд гидролитических ферментов.

2) Система секреции II типа (рис. 3, б) – обеспечивает секрецию основных гидролитических ферментов, белков, участвующих в формировании поверхностных структур клетки. Ее рассматривают в качестве общего секреторного пути Гр (–) бактерий, осуществляемого путем транспорта ферментов через внутреннюю и внешнюю мембрану при участии *sec*-белков, изменяющих конформацию переносимого белка.

3) Системы секреции III типа у Гр (–) бактерий в основном связана с переносом компонентов жгутиков, белков-эффекторов. Она представляет собой инъектисому, состоящую из нескольких интегрально встроенных белков, способных впрыскивать эффекторные белки наружу или в клетки эукариот, вызывая реорганизацию их цитоскелета и проникновения патогенных бактерий в ткани и клетки и развития патогенеза.

4) Система секреции IV типа – в которой белки проходят через оболочки клеток отдельными этапами при участии *sec*-белков. Используется для введения эффекторных белков патогенными бактериями.

5) Система секреции V типа – отличается формированием в протоплазматическом пространстве цилиндрической поры через которую наружу выбрасываются адгезины и другие белки патогенов. Ее рассматривают как систему автотранспортеров белков высокой молекулярной массы, состоящей не менее, чем из 3000 аминокислотных остатков.

6) Система секреции VI типа также встречается у патогенов и обеспечивает доставку секретируемых белков в цитоплазму клеток. Она представляет собой полую структуру, состоящую из наслаиваемого набора колец, проходящую через клеточные оболочки до паразитируемой клетки, способную прокалывать ее и осуществлять прямую инъекцию эффекторных белковых молекул.

7) Система секреции VII типа – встречается у микобактерий, она содержит две поры в верхней и нижней частях клеточных оболочек.

Примембранное пищеварение. Для деструкции веществ бактерии используют не только внешнее, но и примембранное пищеварение [19, 20]. Оно участвует в обеспечении выброса внеклеточных ферментов, а также в транспорте веществ внутрь клеток.

Для обеспечения работы системы внешнего пищеварения, а также процессов роста и размножения бактериальных клеток в них предусмотрено временное ферментативное разрушение клеточной стенки и изменение ее проницаемости за счет ферментов примембранной системы пищеварения. Под действием внутреннего осмотического давления размеры пор клеточных стенок увеличиваются, что способствует выходу внутриклеточных гидролитических ферментов из клеток.

Благодаря работе других ферментов примембранной системы пищеварения, сшивающих разрушенные связи, клеточные стенки вновь восстанавливаются. Система примембранного пищеварения также обеспечивает деструкцию промежуточных веществ до низкомолекулярных соединений и создание градиента их концентраций для пассивного и облегченного транспорта веществ с помощью транслоказ и активного их переноса с помощью пермеаз.

Совместная работа этих двух ферментативных систем обеспечивает выделение наружу крупных молекул гидролитических ферментов, токсинов, компонентов, из которых собираются наружные элементы бактерий – жгутики, ворсинки и др., а также сопровождает рост и размножение бактерий.

На рис. 4 приведена обобщенная схема удаления загрязнителей сточных вод микроорганизмами активного ила, включающая взаимосвязь процессов диффузии, сорбции/десорбции, хемосорбции, ферментации и транспорта веществ через мембрану клеток, их катаболизма и анаболизма.

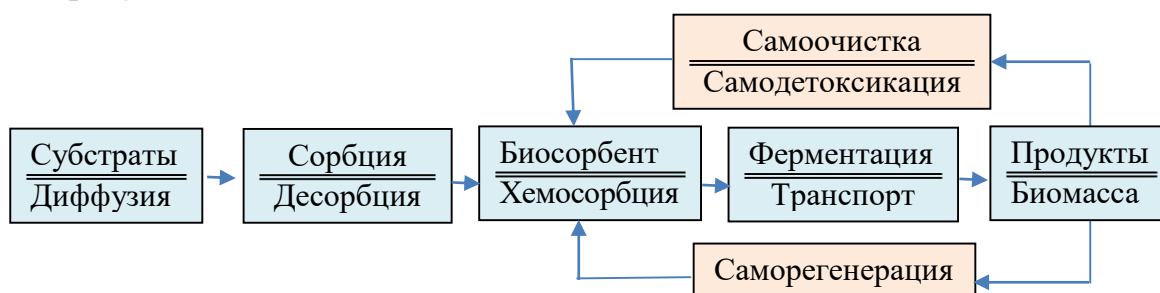


Рис. 4. Общая схема удаления загрязнителей сточных вод активным илом

Fig. 4. Total scheme of wastes removal from waste water by active sludge

Особенностью биосорбентов является протекание процессов хемосорбции субстратов на примембранных ферментах с образованием фермент-субстратных комплексов с последующей ферментативной модификацией веществ и их транспортом внутрь клеток и использованием для получения энергии и роста биомассы.

Для клеток активного ила характерно также протекание процессов самоочистки, самодетоксикации и саморегенерации. Данные процессы характеризуют разные стадии его внутренней способности самовосстанавливать свою активность и предусматривают различные механизмы данного процесса, связанные с действием продуктивного обмена, размножением клеток или взаимодействием микроорганизмов на трофическом уровне. Различие данных процессов может быть также связано с природой веществ и характером их действия на микроорганизмы: активирующим, ингибирующим или токсичным.

Таким образом, живые микроорганизмы, как биосорбенты, проявляют физиологическую активность в процессах связывания, переноса веществ через свою поверхность и способны адаптироваться к окружающей среде и целенаправленно изменять свою проницаемость в зависимости от состава питательной среды и условий питания, способны к самоочистке, самодетоксикации и саморегенерации, что отсутствует у неживых сорбентов.

II. Сорбционно-кинетический подход для характеристики изъятия загрязнителей биосорбентами

Одновременный учет всех свойств биосорбентов – сложная задача, поэтому ее упрощают и в первом приближении рассматривают биосорбент, как адсорбент. Одним из основных процессов переноса веществ между адсорбентом и средой является диффузия.

В соответствии с законом Фика массоперенос веществ определяется выражением [33]:

$$dm/dt = D \cdot S \cdot dC/dx \quad (5)$$

где dm/dt – скорость переноса массы вещества; D – его коэффициент диффузии, S – площадь поверхности переноса; dC/dx – градиент концентрации вещества.

Поскольку величины D , S , dC/dx , как правило, неизвестны, выражение (5) преобразуют к виду

$$dm/dt = D/l \cdot S/V \cdot m = P \cdot m, \quad (6)$$

где m – масса вещества, l – толщина слоя переноса, D/l – линейная скорость переноса вещества через границу фаз, S/V – отношение площади поверхности к объему сорбента, определяющее удельную поверхность переноса.

Показатель $P = D/l \cdot S/V$ характеризует проницаемость веществ при их переносе через границу раздела фаз. Он зависит от постоянной величины (D/l) , определяющей свойства вещества и толщину слоя диффузии, а также от показателя удельной поверхности раздела фаз S/V .

При небольших концентрациях переносимых веществ и времени диффузии показатель $P = \text{const}$, т.к. $S = S_0 = \text{const}$, $V = \text{const}$. В условиях постоянства P , проницаемость вещества через границу раздела фаз определяется выражением

$$P = \ln (m/m_0)/t, \quad (7)$$

где m , m_0 – текущая и начальная масса переносимого вещества. Поскольку они связаны с концентрацией веществ, как $m = \Delta C \cdot V$ выражение (7) приводится к виду

$$\Delta C = \Delta C_0 \cdot \exp (- P \cdot t) = \Delta C_0 \cdot \exp (- t/\tau) \quad (8)$$

где $\tau = 1/P$ – константа, обратная показателю проницаемости, ΔC , ΔC_0 – текущая и максимальная разности концентраций между фазами.

Из полученного выражения следует, что процесс выравнивания концентраций за счет диффузии веществ описывается экспоненциальной зависимостью и зависит от коэффициента проницаемости и разности концентраций веществ на границе переноса. В условиях, когда диффузия веществ

сопровождается адсорбцией и лимитирующей стадией всего процесса является адсорбция вещества C на поверхности сорбента Π , взаимодействие вещества с сорбентом можно представить схемой:



где k_1 и k_{-1} – константы скорости сорбции и десорбции вещества, $K_c = k_{-1} / k_1$ – константа равновесия.

Процесс адсорбции характеризуется удельной величиной – a ,

$$a = (C - C_p) \cdot V/m, \quad (10)$$

где C , C_p – текущая и равновесная концентрации сорбированного вещества, V – объем раствора, m – масса сорбента.

Для характеристики степени заполнения поверхности используется относительная величина – Θ , определяемая, как

$$\Theta = a/a_{\max} \quad (11)$$

где a , $a_{\max}$ – текущая и максимальная адсорбция веществ.

В рамках мономолекулярной модели физической сорбции веществ на свободной поверхности сорбента, описываемой уравнением Ленгмюра, при приближении к равновесию скорость заполнения поверхности веществом пропорциональна разности скоростей его сорбции и десорбции:

$$d\Theta/dt = k_1 \cdot C_o \cdot (1 - \Theta) - k_{-1} \cdot \Theta = k_1 \cdot C_o - (k_1 \cdot C_o + k_{-1}) \cdot \Theta \quad (12)$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\Theta = k_1 \cdot C_o / (k_{-1} + k_1 \cdot C_o) \cdot (1 - \exp(-(k_{-1} + k_1 \cdot C_o) \cdot t)). \quad (13)$$

Если учесть, что $\Theta_{\max} = k_1 \cdot C_o / (k_{-1} + k_1 \cdot C_o)$, и обозначить $1/\tau = k_{-1} + k_1 \cdot C_o$, это выражение примет вид

$$\Theta = \Theta_{\max} \cdot (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (14)$$

Данное уравнение характеризует кинетику заполнения поверхности сорбента веществом до максимального равновесного значения.

Кинетический анализ адсорбции веществ позволяет определить время завершения адсорбционного взаимодействия и константы скоростей элементарных стадий процессов сорбции и десорбции веществ.

На рис. 5 приведена кинетика сорбции отдельных ионов тяжелых металлов микроорганизмами активного ила.

Как видно из рис. 5, зависимость $\ln(1 - \Theta/\Theta_{\max})$ от t носит линейный характер, что позволяет по тангенсу угла наклона определить величины τ для связывания отдельных тяжелых металлов микроорганизмами активного ила.

Из изученных тяжелых металлов максимальная скорость связывания наблюдается для ионов железа, минимальная – для ионов хрома.

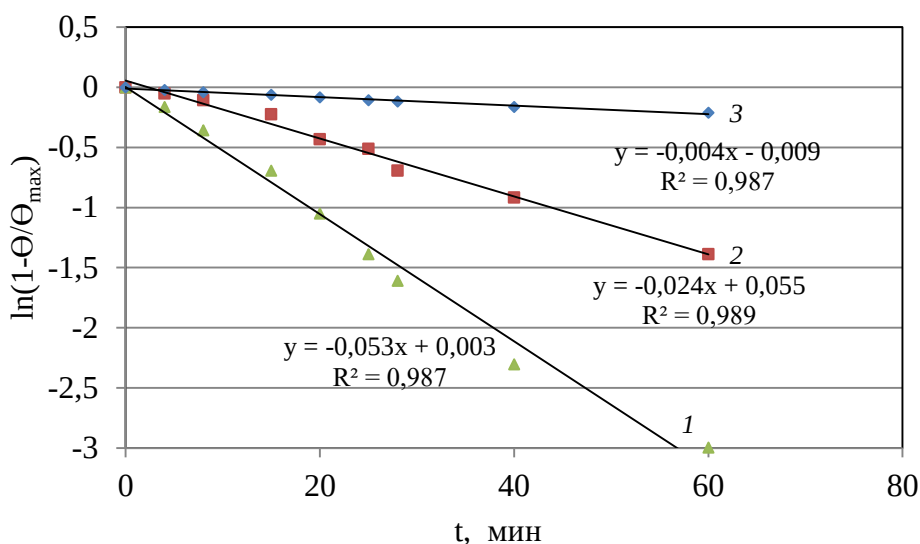
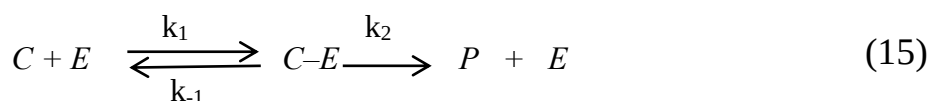


Рис. 5. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов микроорганизмами активного ила при 20°C:
1 – Fe³⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Cr⁶⁺

Fig. 5. Kinetics of sorption of heavy metal ions by microorganisms of activated sludge at 20°C:
1 – Fe³⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Cr⁶⁺

III. Анализ влияния веществ на микроорганизмы активного ила

Начальные стадии взаимодействия субстратов с активными центрами биосорбента при отсутствии воздействия ингибиторов можно представить схемой:



где k_1 и k_{-1} – константы скорости сорбции и десорбции вещества, k_2 – константа скорости необратимой ферментативной реакции, P – продукты.

Изменение концентрации связанного субстрата описывается кинетическим уравнением:

$$d(E-C)/dt = k_1 \cdot C_0 \cdot E_0 - (k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_0) \cdot (E-C) \quad (16)$$

где $E-C$ – концентрация фермент-субстратного комплекса в биосорбенте, E_0 – начальная концентрация фермента, C_0 – начальная концентрация субстрата, k_2 – константа скорости ферментативной реакции.

При $E_0 \ll C_0$ и малых временах $C_0 = \text{конст}$, что позволяет проинтегрировать (17) после разделения переменных. Интегральное выражение изменения концентрации $E-C$ во времени имеет вид:

$$E-C = k_1 \cdot E_0 \cdot C_0 / (k_1 \cdot C_0 + k_{-1} + k_2) \cdot (1 - \exp(-(k_1 \cdot C_0 + k_{-1} + k_2) \cdot t)) \quad (17)$$

С учетом доли заполнения реакционных центров поверхности (Θ), обозначая $k_1 \cdot C_0 + k_{-1} + k_2 = 1/\tau$ и учитывая, что $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, (17) принимает вид

$$\Theta = \Theta_{\max} \cdot (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (18)$$

где $\Theta_{\max} = E_0 \cdot C_0 / (K_m + C_0)$.

Уравнение (18) имеет общий вид с уравнением удаления загрязнителей сорбентом (14), но отличается дополнительной стадией – ферментацией веществ, характеризующейся константой k_2 .

В общем случае скорость изъятия загрязнителей из сточных вод биосорбентом зависит от физико-химических факторов среды, транспорта веществ, химического состава вод, присутствия среди них не только субстратов, но и ингибирующих, токсичных веществ и их влияния на процессы жизнедеятельности клеток.

В зависимости от характера веществ, связываемых с ферментами биомембран клеток, могут наблюдаться многообразные эффекты их влияния на активность микроорганизмов, включая разные типы обратимого, необратимого ингибирования и инактивации. Сочетание всех этих факторов значительно осложняет задачу их анализа. В более простых вариантах общая скорость процесса удаления веществ определяется наиболее медленной стадией.

Ж. Моно установил, что в случае лимитирования субстратом C удельная скорость роста клеток (μ) описывается уравнением, сходным с уравнением Михаэлиса-Ментен:

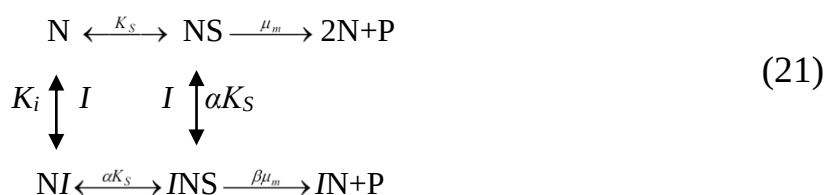
$$\mu = \mu_m \cdot C / (K_c + C). \quad (19)$$

Н.Д. Иерусалимский показал, что для более сложного случая лимитирования субстратом, кислородом, а также в условиях действия ингибиторов, общий вид уравнения связи удельной скорости роста клеток от содержания ключевых факторов среды (уравнение Моно-Иерусалимского) имеет вид [34]:

$$\mu = \mu_m \cdot C / (K_c + C) \cdot O_2 / (K_{O_2} + O_2) \cdot (K_i / (K_i + I)). \quad (20)$$

Это уравнение псевдо 3 порядка. Однако в условиях насыщения субстратом, O_2 , оно превращается в уравнение псевдо 1 порядка, зависящего от содержания ингибиторов (I) или токсичных веществ, что упрощает их анализ.

Общая схема взаимодействия ингибирующих веществ с бактериями активного ила имеет вид [30, 34]:



где α – фактор влияния ингибитора на сродство субстрата к ферменту, β – фактор влияния ингибитора на скорость образования продукта из фермент-субстратного комплекса.

Удельная скорость размножения клеток в присутствии ингибиторов может быть определена из выражения:

$$\mu = \frac{\mu_m \left(\frac{\alpha K_i + \beta I}{\alpha K_i + I} \right) C}{\alpha K_c \left(\frac{K_i + I}{\alpha K_i + I} \right) + C} \quad (22)$$

В зависимости от характера действия ингибиторов различают:

1) *конкурентное ингибирование* ($\alpha \rightarrow \infty$, $\beta = 0$). В этом случае ингибитор конкурирует с субстратом за активный центр фермента, увеличивая величину K_c и не изменяя μ_m .

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_c \left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + C} \quad (23)$$

2) *неконкурентное ингибирование* ($\alpha \rightarrow 1$, $\beta = 0$). Ингибитор связывается не в активном центре, а в другом месте фермента. В этом случае он снижает максимальную скорость реакции, не изменяя сродства фермента к субстрату:

$$\mu = \frac{\mu_m C}{\left(1 + \frac{I}{K_I}\right) (K_c + C)} \quad (24)$$

В отличие от конкурентного ингибирования оно не снимается увеличением концентрации субстрата.

3) *смешанное ингибирование*. Ингибитор связывается в активном центре и вне его, одновременно изменяя $V_{\max}$ и K_c .

$$\mu = \frac{\mu_m C}{\left(1 + \frac{I}{K_I}\right) \cdot (K_c \cdot \left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + C)} \quad (25)$$

В случае необратимой инактивации клеток при действии токсичных веществ еще нет общепринятой математической модели изменения численности или биомассы микроорганизмов.

Одно из выражений, описывающих изменение содержания живых клеток (N_t) от концентрации тяжелого металла и времени его действия имеет вид [18]:

$$N_t = N_0 \cdot \exp((\mu - k \cdot C^n) \cdot t), \quad (26)$$

где N_0 , μ – начальная концентрация бактерий и их удельная скорость размножения в отсутствии токсичного вещества, k – удельная константа скорости гибели клеток в присутствии токсиканта, C – концентрация токсичного вещества, t – время обработки, n – коэффициент, характеризующий бактерицидное действие веществ от малотоксичного ($n < 1$) до высокотоксичного ($n > 1$).

Тяжелые металлы не являются субстратами, а относятся к модификаторам. Они могут активировать или ингибировать ферменты, что влияет на ростовые процессы и жизнеспособность клеток. На рис. 6 показано влияние ионов Zn^{2+} на удельную скорость размножения клеток *E. coli*.

Как видно из рис. 6, наблюдаются три стадии влияния металла на удельную скорость размножения клеток *E. coli*. При малых дозах Zn^{2+} ($x \leq 2$) отмечается активация размножения бактерий, которую можно описать моделью Перта

$$\mu_1 = \mu_0 + \frac{\mu_{01} \cdot x}{(K_x + x)} \quad (27)$$

Увеличение концентрации цинка $2,0 \leq x \leq 5,6$ приводит к снижению удельной скорости роста клеток до нуля, что характеризует его ингибирующее действие.

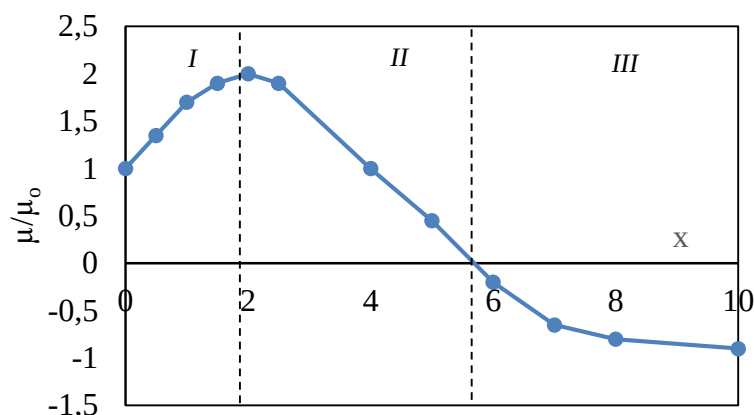


Рис. 6. Влияние концентрации ионов цинка ($x = C/C_0$) на удельную скорость размножения бактерий *E. coli* (μ/μ_0) в относительных величинах:

I – активация; II – ингибирование; III – токсичное действие

Fig. 6. The effect of zinc ions concentration ($x = C/C_0$) on the specific rate of bacteria *E. coli* reproduction (μ/μ_0) in the relative values:

I – activation; II – inhibition; III – toxic effect

При $x > 5,6$ удельная скорость роста численности микроорганизмов становится отрицательной величиной, что указывает на токсичный характер действия цинка.

Изменение ростовой активности клеток во 2 и 3 областях в первом приближении можно описать зависимостью

$$\mu_{2,3} = \frac{\mu_m}{\left(1 + \frac{I}{K_I}\right)} - k \cdot x \quad (28)$$

Следует отметить, что наличие стадии активации размножения клеток наблюдается только для биогенных металлов при малых концентрациях, тогда как у других тяжелых металлов эта область отсутствует и они сразу оказывают ингибирующее и токсичное действие на клетки.

4. Использование реагентной обработки для детоксикации иловых осадков сточных вод

Известен ряд конститутивных и адаптивных механизмов детоксикации тяжелых металлов бактериями, связанный с быстрыми процессами их адсорбции, комплексообразования, ионного связывания на поверхности клеток [36].

В настоящее время предложен ряд реагентных технологий детоксикации иловых осадков [15, 17]. На данном этапе работы был проведен сравнительный анализ эффективности кальциевой и хелатной технологий удаления тяжелых металлов с помощью метода биотестирования токсичности водных вытяжек иловых осадков. Для оценки степени детоксикации осадка в избыточный активный ил добавляли соль Ca^{2+} или ЭДТА в соотношении осадок : реагент = 20 : 1.

На рис. 7 приведены результаты биотестирования токсичности водных вытяжек после детоксикации осадка с помощью используемых реагентов.

Как видно из рис. 7, а, уровень токсичности необработанного осадка – 35%, что позволяет отнести его к среднетоксичным. Водные вытяжки контрольной пробы при разведении в 10 и 100 раз сохраняли токсичность на уровне 20% и 16% соответственно.

После Са-обработки иловых осадков уровень их токсичности снижался в 1,5 раза по сравнению с контрольным образцом (рис. 7, а, б). Наибольшая детоксикация осадков наблюдалась при их обработке ЭДТА (рис. 7, с). Уровень извлечения тяжелых металлов с помощью ЭДТА был в 2 раза выше, чем для Са-реагента при pH 7,0.

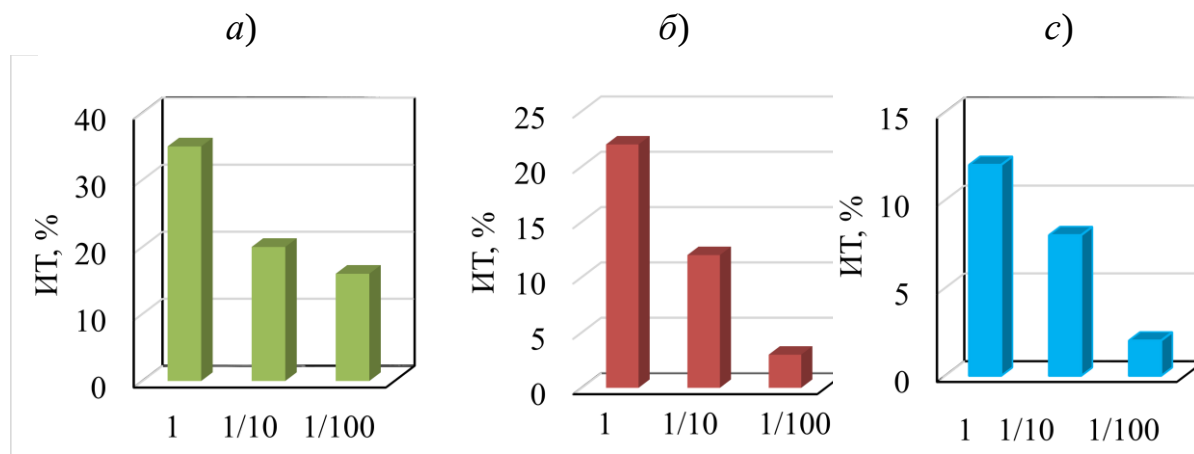


Рис. 7. Изменение индекса токсичности водных вытяжек активного ила в зависимости от степени их разведения: а) до обработки, б) после Са-обработки, с) после ЭДТА-обработки

Fig. 7. Changes in the toxicity index of water extracts of activated sludge depending on the degree of their dilution: a) before treatment, b) after Ca-treatment, c) after EDTA-treatment

Индекс токсичности водных вытяжек после ЭДТА обработки уменьшался в 3 раза по сравнению с контрольной пробой и достигал значений 10 – 12%, что характеризует их как малоопасные. При разведении в 10 и 100 раз они становились практически нетоксичными.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования кальциевой и хелатной технологии удаления тяжелых металлов для детоксикации активного ила. Хелатная обработка иловых осадков с помощью ЭДТА обладает большей детоксицирующей способностью, чем Са-обработка. Метод биотестирования водных вытяжек иловых осадков позволяет быстро контролировать степень их детоксикации и определять обратимо и необратимо связанные токсичные вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биологическая очистка сточных вод с использованием микроорганизмов активного ила является естественным и основным процессом защиты окружающей среды, обеспечения ее природного гомеостаза в условиях сильнейшего антропогенного воздействия. За 100 лет своего использования она прошла ряд этапов развития и выявила ряд проблем, требующих своего дальнейшего решения.

В работе рассмотрены особенности строения и жизнедеятельности бактерий активного ила, осуществляющих основные этапы и стадии биологической очистки сточных вод. Особенностью бактерий является гидрофитный способ питания, предусматривающий выброс ими гидролитических ферментов из клеток во внешнюю среду для разрушения высокомолекулярных соединений до низкомолекулярных веществ и их транспорт через бактоплазматическую мембрану внутрь клеток. Рассмотрены механизмы выброса ферментов клетками бактерий активного ила и указано на важную роль в них процессов примембранного пищеварения. Совместная работа систем внешнего и примембранного пищеварения осуществляет процессы хемосорбции, модификации и внутриклеточного транспорта веществ, рост и размножение клеток.

Поступая внутрь клеток, вещества вступают в реакции катаболизма и анаболизма с участием внутриклеточных ферментов для получения энергии, конструктивных материалов и роста биомассы клеток. В результате этого происходит самоочистка их поверхности и поддержание градиента концентраций веществ, что служит движущей силой их дальнейшего переноса и утилизации бактериями активного ила.

Более высокая, чем у других микроорганизмов, удельная поверхность (S/V) бактериальных клеток обеспечивает им большую скорость связывания веществ и массообмена с окружающей средой, высокую интенсивность метаболизма и утилизации многих видов биогенных загрязнителей, для чего изначально и была предназначена биоочистка сточных вод активным илом.

Распространение биологической очистки на промышленные сточные воды непостоянного и сложного химического состава породило ряд проблем очистных сооружений, связанных со способностью активного ила аккумулировать на своей поверхности трудно окисляемые, неокисляемые и токсичные вещества, а также с его недостаточной адаптированностью к ним. Это приводит к перегрузке активного ила балластными веществами, не используемыми в метаболизме, и к неполному удалению биогенных элементов из сточных вод.

Все это вызывает необходимость применения различных схем доочистки сточных вод, а также осуществления дополнительных стадий очистки, детоксикации и регенерации активного ила перед его повторным использованием в очистке сточных вод.

С позиции сорбционно-кинетического подхода рассмотрены схемы, объясняющие начальные процессы изъятия веществ из сточных вод, учитывающие процессы их диффузии, физической сорбции, десорбции, хемосорбции с образованием фермент-субстрат-ингибиторных комплексов.

Отмечено, что присутствие балластных и токсичных веществ приводит к ингибированию и инаktivации примембранных ферментов и к уменьшению количества центров связывания субстратов, что негативно влияет на качество очистки сточных вод.

Существующие схемы удаления загрязнителей сточных вод не учитывают заложенную в клетках активного ила природой способность к процессам самозащиты и самовосстановления. Данные процессы еще недостаточно

изучены и их использование позволит помочь активному илу обеспечивать его высокую жизнеспособность и активность.

При характеристике восстановительной способности активного ила разделены понятия его регенерации, очистки и детоксикации. Данные процессы могут быть привязаны к характеру влияния веществ на клетки: активирующему, ингибирующему, токсичному, а также связаны со способом самовосстановления и обновления поверхности клеток.

Основной путь восстановления активности бактерий активного ила – самоочистка поверхности клеток и высвобождение центров связывания веществ за счет ферментативной деструкции трудноокисляемых сорбированных молекул при избытке кислорода.

Другой путь – саморегенерация клеток. Он может осуществляться путем размножения бактерий и образования новой биомассы за счет погибших клеток, а также за счет трофических связей между микроорганизмами, в результате чего ослабленные клетки бактерий выедаются клетками простейших.

Третий путь – самодетоксикация. Известен ряд конститутивных и адаптивных механизмов детоксикации тяжелых металлов бактериями, связанный с быстрыми процессами их адсорбции, комплексообразования, ионного связывания на поверхности клеток при взаимодействии с карбонатными, фосфатными, амино-, гидроксильными, сульфитными и другими группами белков и полисахаридов или медленными процессами активного транспорта тяжелых металлов внутрь клеток и их восстановления, перевода в неактивные формы и выброса их из клеток. К ним относится также выработка продуктов метаболизма, связывающих, осаждающих тяжелые металлы (сероводород, органические кислоты и др.), а также наличие и обмен между микроорганизмами плазмидами устойчивости к тяжелым металлам.

Проведен сравнительный анализ эффективности удаления тяжелых металлов из активного ила при промывке водой, малорастворимой солью кальция и ЭДТА с помощью метода биотестирования токсичности водных вытяжек иловых осадков. Показана возможность применения кальциевой и хелатной технологий удаления тяжелых металлов для детоксикации иловых осадков сточных вод. Уровень извлечения тяжелых металлов из иловых осадков при их обработке ЭДТА комплексом был в 2 раза выше, чем при Са-обработке.

Метод биотестирования водных вытяжек иловых осадков позволяет быстро контролировать степень их токсичности и детоксикации, а также подбирать наиболее эффективные и безопасные реагенты и условия детоксикации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The author declares no conflict of interests.

Список литературы:

1. Гудков А.Г. (2002). *Биологическая очистка городских сточных вод*: Учебное пособие. Вологда: ВоГТУ.
2. Шерстюк М.В. *История московского канализирования и очистки городского пространства* /Новая локальная история/ <http://www.newlocalhistory.com/node/192> (дата обращения 25.01.2022).
3. Environmental US EPA.(2009). *State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control*.
4. Строганов С.Н. (1925). *Очистка сточных вод посредством активного ила*. Труды XII-го Всероссийского водопроводного и санитарно-технического съезда в Москве. 1922 г. / Ред. П.С. Белов [и др.]. Вып. 1, 119–135.
5. Жмур Н.С. (2003). *Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: АКВАРОС.
6. Сироткин А.С., Панкратова С.А., Шулаев М.В. (2002). *Современные технологические концепции аэробной очистки сточных вод*. Казань: Из-во КГТУ.
7. Сидорова Л.П., Снигирева А.Н. (2017). *Очистка сточных вод. Ч.2. Биохимическая очистка. Активный ил. Оборудование*. Екатеринбург: Электр.-текстовое издание. .
8. СанПиН 2.1.7.573-96. 2.1.7. *Почва. Бытовые и промышленные отходы. Санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения*. М.: Стандартинформ, 1997. 28 с.
9. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. *Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений*. М.: Стандартинформ,
10. ГОСТ Р 54534-2011. *Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель*. М.: Стандартинформ, 2012.
11. Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д., Тарасов С.М., Жилин Ю.Н. (2016). *Инженерная экология. Переработка органических отходов: учебное пособие*. М.: ГОУ ВО МГУЛ.
12. Пахненко, Е.П. (2013). *Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения: учебн. пособие*. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
13. Калиниченко К.В., Никовская Г.Н., Ульберг З.Р. (2017). *Биоминеральные удобрения на основе илов муниципальных сточных вод*. М.: LAP Lambert Academic Publishing.
14. Новикова, О.К. (2019). *Очистка сточных вод от биогенных элементов: Учебно-метод. пособие*. БелГУТ. Гомель: БелГУТ.
15. Голиков А. П., Казанова Н. А. (2018). География мирового водопотребления: состояние, динамика, перспективы. *Journal of Economics and International Relations*. 17–25.
16. Китаев Ф. Ф., Панова Н. В. (2021). Применение микроорганизмов для очистки сточных вод. VII международной научно-практической конференции «Биотехнология: взгляд в будущее», 02.04.2021, г. Ставрополь, Россия. 2021. Ч. 2. С. 19–23.
17. Солодкова А.Б. Дисс.... канд. тех. наук. (2014). *Обезвреживание отработанного активного ила с получением материалов для решения экологических проблем химических и нефтехимических предприятий.*, Саратов: СГТУ.
18. Игнатенко, А. В., Гриц Н. В. (2003). *Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия*. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ.
19. Игнатенко А.В. Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки. *Химическая безопасность*, 2021, 5(1), 64–80.
20. Северин Е.С. (2004). *Биохимия*. М.: ГЭОТАР-МЕД.
21. Уголев А.М. (1991). *Теория адекватного питания и трофология*. СПб: Наука.
22. Ноздрачев А.Д. (2008). Он с детства не любил овал, он с детства угол рисовал. К 50-летию открытия мембранного пищеварения. *Вестник Российской академии наук*, 2008. 78(9). 820–829.

23. Ежова Г.П., Бабаев А.А., Новиков В.В. (2007). *Биоинформационные аспекты протеомики и деградации белка*. Нижний Новгород: ННГУ.
24. Xia W., & Wolfe M.S. (2003). Intramembrane proteolysis by presenilin and presenilin-like proteases *J. of Cell Science*. 116, 2639–2644.
25. Ишанходжаева М.М. (2012). *Физическая химия. Ч.1. Диффузия веществ в системе с твердой фазой*. СПб: СПбГТУРП.
26. Готтшалк Г. (1982). *Метаболизм бактерий*. М.: Мир.
27. Франк-Каменецкий Д.А. (1987). *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука.
28. Кузнецова Е.А., Черепнина Л.В. (2013). *Ферменты: структура, свойства и применение: учебно-методическое пособие для высшего профессионального образования*. Орел: ФГБОУ ВПО «Госунiversитет - УНПК».
29. White J.S., & White D.C. (1997). *Source Book of Enzymes*. N.Y.: Taylor Francis Inc, P. 1328.
30. Barrett A.J., Rawlings, N.D. & Woessner J.F. (Eds). (2012). *Handbook of Proteolytic Enzymes*. 3rd Edition. San Diego: Academic Press, 4104 p.
31. Варфоломеев, С.Д. (2005). *Химическая энзимология*. М.: Академия.
32. Литусов Н.В. (2015). *Физиология бактерий*. Иллюстрированное учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГМУ.
33. Федорова В.Н., Фаустов Е.В. (2008). *Медицинская и биологическая физика*. М.: Геотар-Медиа.
34. Иерусалимский Н. Д. (1963). *Основы физиологии микробов*. М.: Изд-во АН СССР.
35. Синицына Р. В., Верхов Д. Г. (1999). *Некоторые вопросы химической энзимологии и кинетики ферментативного катализа*. Саратов: СГУ.
36. Багаева Т.В., Ионова Н.Э., Надеева Г.В. (2013). *Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов*. Учеб. - метод. пособие. Казань: КГУ.

References:

1. Gudkov, A.G. (2002). *Biological treatment of urban wastewater*. Vologda: VoGTU. (in Russ.).
2. Sherstyuk, M.V. *History of Moscow sewerage and urban space cleaning*. New local history. <http://www.newlocalhistory.com/node/192> (accessed 25.01.2022).
3. Environmental US EPA. *State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control*, 2009. 86 p.
4. Stroganov, S.N. (1925). *Wastewater treatment by means of activated sludge*. Proceedings of the XII All-Russian Water and Sanitary-Technical Congress in Moscow. 1922. Issue 1. 1925. P. 119–135. (in Russ.).
5. Zhmur, N.S. (2003). *Technological and biochemical processes of wastewater treatment in plants with aerotanks*. М.: AKVAROS. (in Russ.).
6. Sirotkin, A.S., Pankratova, & S.A., Shulaev, M.V. (2002). *Modern technological concepts of aerobic wastewater treatment*. Kazan': KGTU Publ., P. 164. (in Russ.).
7. Sidorova, L.P. & Snigireva, A.N. (2017). *Wastewater treatment. Part 2. Biochemical purification. Active sludge. Equipment*. Ekaterinburg: Electronic text edition (in Russ.).
8. SanPiN 2.1.7.573-96 «2.1.7. Hygienic requirements for the use of wastewater and its sediments for irrigation and fertilizers». М.: Standartinform. (in Russ.).
9. GOST R 17.4.3.07-2001. *Requirements for the properties of wastewater sediments when using them as fertilizers*. М.: Standartinform (in Russ.).
10. GOST R 54534-2011. *Sewage sludge. Requirements for use for recultivation of disturbed lands*. М.: Standartinform (in Russ.).
11. Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D., Tarasov, S.M., & Zhilin, Yu.N. (2016). *Engineering ecology. Processing of organic waste: a teaching staff*. М.: GOU VO MGUL (in Russ.).
12. Pakhnenko, E.P. (2013). *Sewage sludge and other unconventional organic fertilizers*. М.: BINOM: Laboratory of Knowledge. (in Russ.).

13. Kalinichenko, K.V., Nikovskaya, G.N., & Ul'berg, Z.R. (2017). *Biomining fertilizers based on municipal wastewater sludge*. M.: LAP Lambert Academic Publishing.
14. Novikova, O.K. (2019). *Wastewater treatment from biogenic elements*. BelGUT. Gomel': BelGUT (in Russ.).
15. Golikov, A. & Kazakova, N. (2018). *Geography of world water consumption: state, dynamics, prospects*. Journal of Economics and International Relations. 17–25.
16. Kitaev, F.F. & Panova, N.V. (2021) Application of microorganisms for wastewater treatment. VII international scientific-practical conference “Biotechnology: a look into the future”, 02.04.2021, Stavropol', Russia. Issue 2, P. 19–23. (in Russ.).
17. Solodkova, A.B. (2014). *Neutralization of spent activated sludge with the production of materials for solving environmental problems of chemical and petrochemical enterprises*. (Ph.D. Dissertation.) Saratov: Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (in Russ.).
18. Ignatenko, A.V. & Grits N.V. (2003). *Microbiological, organoleptic, visual methods of quality control of food products. Microcalorimetry*. Laboratory manual. Minsk: BGTU. (in Russ.).
19. Ignatenko, A.V. (2021). *Analysis of toxicity and detoxification of wastewater in the process of their biological treatment* // *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(1), 64–80. (in Russ.).
20. Severin, E.S. (2004). *Biochemistry*. M.: GEHOTAR-MED (in Russ.).
21. Ugolev, A.M. (1991). *Theory of adequate nutrition and trophology*. SPb: Nauka (in Russ.).
22. Nozdrachev, A.D. (2008). From childhood he did not like the oval, he drew the corner from childhood. To the 50th anniversary of the discovery of membrane digestion. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 78(9), 820–829. (in Russ.).
23. Ezhova, G.P. Babaev, A.A., & Novikov, V.V. (2007). *Bioinformatic aspects of proteomics and protein degradation*. Nizhnij Novgorod: UNN. (in Russ.).
24. Xia, W. & Wolfe, M.S. (2003). Intramembrane proteolysis by presenilin and presenilin-like proteases. *J. of Cell Science*, 116, 2639–2644. (in Russ.).
25. Ishankhodzhaeva, M.M. (2012). *Physical chemistry. Part 1. Diffusion of substances in a system with a solid phase*. SPb: SPbGTURP (in Russ.).
26. Gottshalk, G. (1982). *Metabolism of bacteria*. M.: Mir (in Russ.).
27. Frank-Kamenetskij, D.A. (1987). *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*. M. Nauka. (in Russ.).
28. Kuznetsova, E.A. & Cherepnina, L.V. (2013). *Enzymes: structure, properties and application*. Orel: FGBOU VPO Gosuniversitet–UNPK (in Russ.).
29. J.S. White & D.C. White. *Source Book of Enzymes*. (1997). N.Y.: Taylor Francis Inc.
30. Barrett, A.J. Rawlings N.D., & Woessner J.F. (Eds). (2012). *Handbook of Proteolytic Enzymes*. 3rd Edition. San Diego: Academic Press.
31. Varfalomeev S.D. (2005). *Chemical Enzymology*. M.: Academy (in Russ.).
32. Litusov, N.V. (2015). *Physiology of bacteria*. Ekaterinburg: UGMU (in Russ.).
33. Fedorova, V.N. & Faustov, E.V. (2008). *Medical and biological physics*. M.: Geotar-Media. (in Russ.).
34. Ierusalimskij, N.D. (1963). *Fundamentals of the physiology of microbes*. M.: AN SSSR. (in Russ.).
35. Sinitsyna, R.V. & Verkhov, D.G. (1999). *Some questions of chemical enzymology and kinetics of enzymatic catalysis*. Saratov: Saratovskij GU. (in Russ.).
36. Bagaeva, T.V., Ionova, N.E., & Nadeeva, G.V. (2013). *Microbiological remediation of natural systems from heavy metals*. Kazan': Kazanskij universitet. (in Russ.).



УДК 628.33:661.8

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21003

Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах

Е. С. Дремичева✉

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия,
e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию: 16.03.2022 г.; после доработки: 12.04.2022 г.; принята в печать: 21.04.2022 г.

Аннотация – Рассматривается адсорбционная очистка как эффективный метод очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов. Проведены экспериментальные исследования по поглощению ионов меди(II), железа(III), хрома(VI), алюминия(III) из модельных растворов на органических материалах – торфе и древесных опилках. Также были проведены эксперименты при совместном присутствии в модельном растворе ионов меди и железа, так как они часто встречаются в сточных водах, в соотношении 1:1. Также был подобран оптимальный метод спектрографического определения при совместном присутствии вышеперечисленных ионов. На основании проведенных экспериментальных исследований построены изотермы адсорбции и проведен анализ полученных изотерм с помощью различных моделей, критерием соответствия выбран коэффициент аппроксимации. Показано, что по предложенным моделям невозможно проводить описание процесса адсорбции по одной из моделей для одного сорбента, сорбция каждого иона тяжелого металла описывается своей моделью.

Ключевые слова: адсорбция, ионы тяжелых металлов, торф, опилки, индивидуальное и совместное присутствие, изотермы сорбции, модели механизмов адсорбции, коэффициент аппроксимации.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.33:661.8

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21003

Study of Sorption Mechanisms of Heavy Metal Ions in their Individual and Combined Presence in Model Solutions

Elena S. Dremicheva✉

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia,
e-mail: lenysha@mail.ru

Received: March 16, 2022; Revised: April 12, 2022; Accepted: April 21, 2022

Abstract – Adsorption treatment as an effective method of cleaning industrial wastewater from heavy metal ions is considered. Experimental studies on absorption of copper(II), iron(III), chromium(VI), aluminum(III) ions from model solutions on organic materials - peat and sawdust were carried out. Experiments were also carried out in the joint presence of copper and iron ions in the model solution, as they are often found in wastewater, in a ratio of 1:1. The optimum method of spectrographic determination in the combined presence of the above ions was also selected. Based on the experimental studies, adsorption isotherms were constructed and the analysis of the obtained isotherms using different models, the approximation coefficient was chosen as the criterion of consistency. It is shown that according to the proposed models it is impossible to describe the adsorption process by one of the models for one sorbent, the sorption of each heavy metal ion is described by its own model.

Keywords: adsorption, heavy metal ions, peat, sawdust, individual and joint presence, sorption isotherms, models of adsorption mechanisms, approximation coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из целей устойчивого развития (№6), установленная в 2015 году Генеральной ассамблеей ООН, касается чистой воды, а именно рационального использования водных ресурсов и санитарии. В настоящее время за счет планового забора и сброса воды на промышленных предприятиях и городских агломерациях степень нагрузки на водные объекты находится на высоком уровне. Нельзя исключать и аварийные ситуации, и разливы. Поэтому для достижения устойчивого доступа к чистой воде необходимо взаимодействие на всех уровнях, в том числе внедрение эффективных технологий водопользования и повышение уровня осведомленности [1].

Большинство загрязняющих веществ относятся к техногенному происхождению. К наиболее высокотоксичным загрязнителям природных водоемов относят ионы тяжёлых металлов, источниками которых являются сточные воды различных отраслей промышленности, например, текстильных, кожевенных, гальванотехнических, химических, машиностроительных предприятий [2].

Таким образом, в настоящее время для достижения поставленных целей и задач устойчивого развития принимаются активные действия по совершенствованию системы промышленного водопользования и повышению его эффективности. Однако этих действий бывает недостаточно, и возникает необходимость поиска рациональных, экологически чистых методов для увеличения доли сточных вод, очищаемых должным образом, в том числе и от ионов тяжелых металлов [2–4].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для примера были взяты сточные воды гальванических производств. Гальваническое покрытие широко используется в промышленности для улучшения поверхностных качеств металлов, в первую очередь, к коррозии. В процессах промывки деталей после стадий обезжиривания, нанесения металлических покрытий, анодного окисления, травления, пассивации в больших количествах образуются сточные воды [5, 6]. Причем состав сточных вод значительно разнится и зависит от технологического процесса, однако

преобладающими являются воды, содержащие ионы тяжелых металлов (меди, железа, цинка, алюминия, хрома, никеля и т.д.). Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, также могут быть разделены на две группы – концентрированные, поступающие непосредственно из гальванических ванн, и разбавленные от промывки деталей после нанесения покрытия.

Для очистки таких вод применяются три основные группы методов, имеющие как свои преимущества, так и недостатки:

– **реагентные** позволяют выделить металлы в виде нерастворимых соединений, применяются для концентрированных вод, когда дальнейшее использование металлов не предусмотрено. Однако в этом случае происходит образование большого количества осадков в виде оксидов, гидроксидов, сульфидов и др., которые также зачастую являются токсичными;

– **ионнообменные** позволяют провести реакцию ионного обмена находящихся в растворе ионов тяжелых металлов на ионы водорода, натрия или калия, изначально закрепленных на матрице сорбента, причем сорбент может быть, как природного, так и синтетического происхождения, целесообразно применять для очистки промывных низкоконтрированных сточных вод;

– **электрохимические** протекают на электролизерах с растворимыми и нерастворимыми электродами, применяются для очистки концентрированных стоков, когда необходима не только очистка воды, но и выделение ценных металлов, пригодных для дальнейшего использования в производстве [6–9].

Кроме этого при использовании только одного метода из вышеперечисленных в одну стадию достигнуть конечного содержания примесей ионов тяжелых металлов в воде до уровня ПДК практически невозможно. Поэтому для интенсификации процессов очистки используются дополнительные физические методы, например, обработка ультразвуком, применение магнитного и электрического полей, радиационное облучение и т.п.

В качестве альтернативы вышеуказанным методам доочистки в настоящее время нашел широкое применение метод адсорбции. Его применяют на завершающих стадиях технологической схемы очистки, при этом метод обеспечивает удаление примесей практически до значений ПДК. Для практического осуществления данного метода может быть применен широкий класс сорбентов минеральной и органической природы как природного, так и искусственного происхождения, в том числе и отходы производства. Выбор сорбента для проведения глубокой очистки от токсичных примесей осуществляется на основе исследований поглощающей и удерживающей способности материалов, которые и определяют степень очистки воды.

Еще одним обязательным условием, обуславливающим выбор адсорбента, является способ его обработки после исчерпания сорбционной ёмкости. Промышленные адсорбенты, такие как активированный уголь, цеолит и бентонит, являются дорогими из-за сложностей их получения и затрат большого количества электроэнергии при их производстве, поэтому экономически целесообразно проводить их регенерацию. Однако этот процесс

приводит к вторичному загрязнению воды. Еще одним вариантом применения отработанного сорбента может быть его использование в виде вторичного сырья. Но такой вариант возможен только при отсутствии в сорбенте вредных и токсичных примесей. Наиболее безопасным методом обезвреживания отработанного сорбента может быть термическое окисление (сжигание), однако для реализации сжигания могут быть применены только сорбенты органической природы [5, 10–16].

Цель данной работы – проведение анализа процесса статической адсорбции ионов Cu(II), Fe(III), Cr(VI), Al(III) как при их индивидуальном, так и при совместном присутствии в модельном растворе. Выбор в качестве сорбционных материалов торфа и древесных опилок обусловлен тем, что они не нуждаются в регенерации после использования, их можно утилизировать сжиганием, получая при этом дополнительное количество тепла.

Для количественного описания равновесия сорбции изотермы адсорбции будут обрабатываться с помощью различных моделей (табл. 1) [17].

Таблица 1. Модели механизмов адсорбции

Table 1. Models of adsorption mechanisms

Модель	Линейная форма	Координаты
Фрейндлиха	$\log A = \log K_F + n \log C_{\text{равн}}$	$\log A = f(\log C_{\text{равн}})$
Ленгмюра	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}} + \frac{1}{A_{\text{max}} K_L C_{\text{равн}}}$	$\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{равн}}}\right)$
Дубинина-Радushкевича	$\ln A = \ln A_{\text{max}} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln \frac{C_s}{C_{\text{равн}}}\right)^2$	$\ln A = f\left(\ln \frac{C_s}{C_{\text{равн}}}\right)^2$
Темкина	$A = \frac{RT}{b_{TE}} \ln a_{TE} - \frac{RT}{b_{TE}} \ln C_{\text{равн}}$	$A = f(\ln C_{\text{равн}})$
Флори-Хаггинса	$\log \frac{\theta}{C_s} = \log K_{FH} = n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \frac{\theta}{C_s} = f(\log(1 - \theta))$
Гаркинса-Джура	$\frac{1}{A^2} = \left(\frac{B_2}{a}\right) - \left(\frac{1}{a}\right) \log C_{\text{равн}}$	$\frac{1}{A^2} = f(\log C_{\text{равн}})$
Френкеля-Хелси-Хилла	$\ln A = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_{\text{равн}}$	$\ln A = f(\ln C_{\text{равн}})$

Модель Фрейндлиха применяют для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Модель Ленгмюра сформулирована таким образом, что вещество локализуется на поверхности сорбента по единому механизму. При расчете равновесий с использованием микропористых сорбентов применяются уравнения теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радushкевича. Адсорбат-адсорбат межмолекулярное взаимодействие с равномерным распределением энергии связывания частиц адсорбата с центрами адсорбции описывается моделью Темкина. Модель Флори-Хаггинса применяется в случае использования сорбента, способного хорошо набухать в водных растворах. По модели Гаркинса-Джура описывается многослойная адсорбция с образованием

на поверхности непористых диспергированных тел толстых адсорбционных слоев. Изотерма Френкеля-Хелси-Хилла также описывает многослойную адсорбцию, в которой учитывается зависимость адсорбционного потенциала от расстояния от поверхности адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была произведена оценка статической сорбционной емкости верхового торфа водной влажности ($W=67\%$) из месторождений Республики Татарстан и мелкоразмерных опилок, полученных путем переработки листовых пород деревьев, с влажностью $W=10\%$ при контакте с модельными растворами, содержащими ионы тяжелых металлов, за определенный интервал времени.

Согласно ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов» торф и древесные опилки можно отнести к адсорбентам II типа (свободной формы) – сыпучий материал в виде отдельных кусков.

Торф – осадочная рыхлая горная порода, образованная остатками растений, подвергшихся неполному разложению. Поэтому основу органической части торфа составляют гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, содержащие различные функциональные группы, что придает им способность извлекать как ионы тяжелых металлов, так и органические загрязнения.

В состав же древесных опилок входит лигнин – это органический гетероцепный кислородосодержащий полимер, в структурных единицах которого содержатся гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, способные связывать катионы металлов. Для экспериментальных исследований были взяты торф и опилки с размером фракции 0,5 – 1,0 мм.

В модельных растворах в качестве загрязнения использовались сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; хромистый ангидрид CrO_3 и хлорид алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При приготовлении модельных растворов навески солей были взяты с учетом кристаллизационной воды, все реактивы использовались качеством не ниже ч.д.а., в качестве растворителя бралась бидистиллированная вода.

Оценка статической сорбционной емкости проводилась согласно стандартной методике при взаимодействии навески сорбента с модельными смесями в течение заданного времени. Масса навески в экспериментальных исследованиях бралась 1 г, объем модельного раствора – 100 мл. Концентрация соответствующих ионов в модельных растворах изменялась от 0,5 до 5 мг/дм³. Перемешивание раствора с сорбентом осуществляли непрерывно с помощью магнитной мешалки с частотой вращения 1000 об/мин. Растворы с сорбентами выдерживались в течение 60 минут, далее с шагом 20 минут производился отбор пробы раствора. Проба раствора отбиралась и подготавливалась к анализу в соответствии со стандартной методикой.

Остаточное содержание ионов в фильтрате определялось на фотоколориметре КФК-3, погрешность определения не превышала 5%.

Концентрацию ионов металлов в растворах определяли колориметрическим методом в соответствии с утвержденными стандартными методиками. Колориметрическое определение массовой концентрации меди проводили с диэтилдитиокарбаматом натрия, общего железа – с сульфосалициловой кислотой, хрома(VI) – с 1,5-дифенилкарбазидом, алюминия – с пирокатехиновым фиолетовым.

Для анализа водных систем, содержащих несколько компонентов, применялся метод спектрофотометрии. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UNICO 1100 в кювете толщиной 1 см, погрешность определения не превышала 5%.

Для приготовления модельных растворов брали навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Предварительно готовились стандартные растворы железа и меди, в анализируемом растворе содержание ионов Cu(II) и Fe(III) составило 2 мг/дм^3 общий объем модельной смеси – 100 мл. Определение проводили с использованием сульфосалициловой кислоты, так как данный метод дает возможность определять ионы в более широком диапазоне концентраций, чем с использованием роданида калия [25].

Эксперимент по статической сорбции проводился аналогично вышеописанному. После контакта с сорбентами проводился отбор проб объемом 10 мл, к ним приливали 5 мл 20 %-ого раствора сульфосалициловой кислоты, затем добавляли 5 мл разбавленного раствора аммиака (2:3). Регистрация спектров производилась сразу после добавления последнего реагента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном присутствии в модельных растворах

По значениям исходной C_1 и равновесной $C_{\text{равн}}$ концентрации ионов тяжелых металлов в воде находится эффективность очистки, %:

$$E = \frac{C_1 - C_{\text{равн}}}{C_1} 100\%.$$

Получены следующие результаты экспериментальных исследований:

- При контакте торфа с модельными растворами процесс сорбции наблюдался в виде прямой пропорциональной зависимости между временем контакта и количеством поглощенного иона в течение первых 20 мин. Далее наступало сорбционное равновесие для ионов меди Cu^{2+} с эффективностью очистки 60% и для ионов хрома Cr^{6+} – около 90%. Для ионов Fe^{3+} на 20-й минуте контакта эффективность очистки составила около 98%, однако при дальнейшем контакте начал происходить процесс десорбции, который завершился на 40-й минуте, и равновесное состояние достигло также при эффективности извлечения ионов железа 90%. Для ионов алюминия Al^{3+} равновесное состояние наступило после 40-й минуты контакта, при этом эффективность очистки составила около 45 %.

- При сорбционной очистке на древесных опилках эффективность сорбции ионов меди Cu^{2+} достигает значений около 90% в течение первых 20 минут и далее наступает адсорбционное равновесие. Эффективность сорбции хрома Cr^{6+} непрерывно увеличивается в течение всего времени контакта (60 мин) и достигает 80%. Максимальное поглощение ионов Fe^{3+} (около 86%) наблюдается на 40-ой минуте контакта, затем наблюдается процесс десорбции, равновесие достигается при эффективности $\sim 80\%$. Для ионов алюминия Al^{3+} равновесное состояние наступило аналогично, как и при контакте с торфом после 40-й минуты, при этом эффективность очистки составила около 40%.

Таким образом, для предотвращения десорбции ионов тяжелых металлов необходимо индивидуально подбирать время контакта сорбента с водными растворами. Например, для поглощения ионов меди и железа на торфе и опилках время контакта составляет не более 20–40 минут, а для поглощения ионов хрома и алюминия на тех же сорбентах оно может увеличиваться до 60 минут. Кроме того, регенерация сорбентов после использования нецелесообразна, их можно утилизировать сжиганием, получая при этом дополнительное количество тепла [18].

Адсорбционная емкость сорбента (величина сорбции) рассчитывалась по формуле:

$$A = (C_1 - C_{\text{равн}}) \frac{V}{m},$$

где V – объем раствора, дм^3 , m – масса сорбента, г, C_1 – исходная концентрация катионов в растворе, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация катионов в жидкой фазе после сорбции, мг/дм^3 .

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

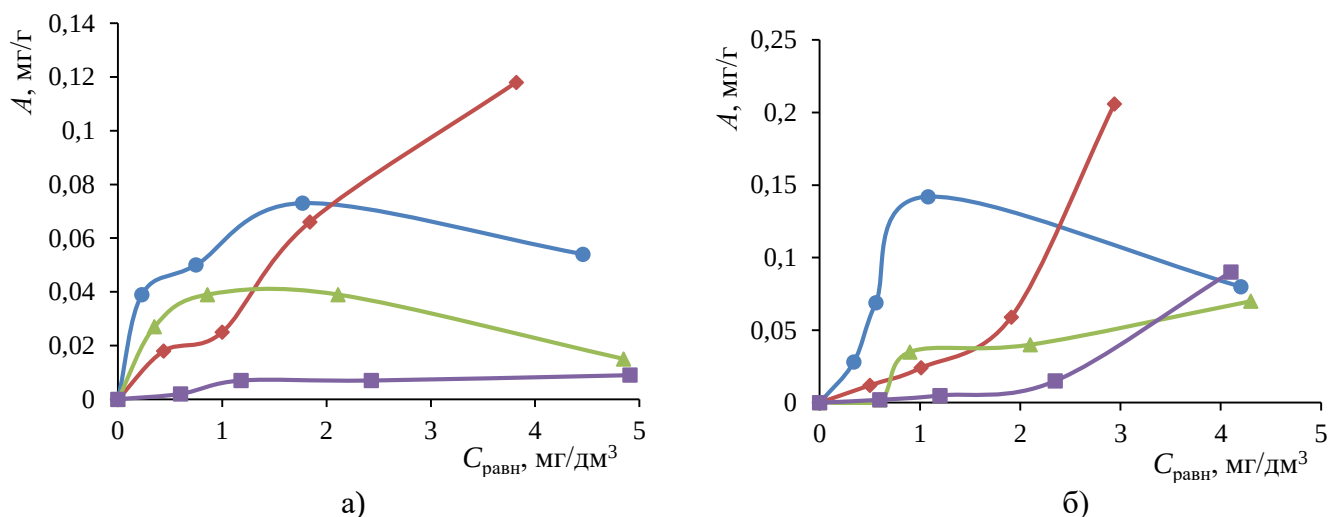


Рис. 1. Изотермы сорбции: а – на торфе, б – на опилках; ионы тяжелых металлов: ● – Cu(II) , ♦ – Fe(III) , ▲ – Cr(VI) , ■ – Al(III)

Fig. 1. Isotherms of sorption: a – on peat, b – on sawdust; Heavy metal ions: ● – Cu(II) , ♦ – Fe(III) , ▲ – Cr(VI) , ■ – Al(III)

Исходя из анализа полученных изотерм сорбции на торфе и опилках, можно сделать следующий вывод. Изотермы сорбции ионов меди, хрома и алюминия на торфе принадлежат к изотермам I типа по классификации БЭТ. Согласно этой классификации данный тип изотермы принадлежит мономолекулярной адсорбции. К такому же типу изотерм относят полученную изотерму ионов меди на опилках [2–4, 19].

Изотермы сорбции ионов железа на торфе и ионов хрома на опилках принадлежат к изотермам II типа по классификации БЭТ. Такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам. Этот тип изотермы представляет свободную моно-полислойную адсорбцию.

Изотермы сорбции железа и алюминия на опилках принадлежат к изотермам III типа по классификации БЭТ, когда взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом меньше межмолекулярного взаимодействия для молекул адсорбата. Такая изотерма характерна для слабого взаимодействия системы адсорбент-адсорбат.

Для определения механизма все полученные изотермы сорбции обрабатывались с помощью моделей, представленных в таблице 1. Результаты обработки изотерм сорбции на торфе представлены в табл. 2.

Также были получены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации по различным моделям адсорбции. В качестве критерия, позволяющего определить соответствие изотермы адсорбции модели исследуемого процесса, взят коэффициент аппроксимации (R^2). Чем ближе значение коэффициента аппроксимации к 1, тем более достоверно данная модель согласуется с исследуемым процессом.

Адсорбция ионов железа (III) на торфе лучше всего описывается двумя моделями – моделью Фрейндлиха, которая характерна для многослойной сорбции, сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией. Вторая модель – модель Френкеля–Хелси–Хилла, которая описывает полимолекулярную адсорбцию и показывает влияние поверхностной неоднородности на адсорбцию во всех адсорбированных слоях.

Процесс адсорбции ионов алюминия(III) наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела (торфа). Поверхность твердого тела состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, независимо, заняты соседние участки или нет, т.к. изотерма Ленгмюра предполагает однородность поверхности.

Для ионов меди(II) и хрома(VI) сорбция торфом описывается моделью Флори–Хаггинса. Данная модель применима лишь к умеренно концентрированным или полуразбавленным растворам, она показывает совместимость сорбента и раствора сорбтива и определяет степень покрытия поверхности адсорбента адсорбатом, что может осуществляться в спонтанном характере процесса сорбции.

Таблица 2. Обработка изотерм сорбции на торфе**Table 2.** Processing of sorption isotherms on peat

Модель	Ионы			
	Cu(II)	Fe(III)	Cr(VI)	Al(III)
Фрейндлиха	$y = 0,1439x - 2,2339$ $R^2 = 0,501$	$y = 0,9223x - 3,1528$ $R^2 = 0,9401$	$y = -0,1995x - 2,0438$ $R^2 = 0,2545$	$y = 0,5603x - 3,3654$ $R^2 = 0,7438$
Ленгмюра	$y = 147,17x + 101$ $R^2 = 0,7614$	$y = 1306,1x + 35,993$ $R^2 = 0,8763$	$y = -264,21x + 231,96$ $R^2 = 0,098$	$y = 5597,5x + 111,59$ $R^2 = 0,8786$
Дубинина-Радускевича	$y = -0,4723x - 4,6404$ $R^2 = 0,6366$	$y = -5,8817x - 4,3887$ $R^2 = 0,0409$	$y = 6,2275x - 3,8768$ $R^2 = 0,2658$	$y = -64,156x - 6,0638$ $R^2 = 0,0204$
Темкина	$y = 0,0011x + 0,0057$ $R^2 = 0,4201$	$y = 0,0085x - 0,0118$ $R^2 = 0,8879$	$y = -0,0008x + 0,0078$ $R^2 = 0,164$	$y = 0,001x - 0,0006$ $R^2 = 0,8253$
Флори-Хаггинса	$y = -4,2148x - 2,6654$ $R^2 = 0,913$	$y = -8,5348x - 2,9099$ $R^2 = 0,2312$	$y = -8,2687x - 3,0783$ $R^2 = 0,9253$	$y = -65,512x - 3,7583$ $R^2 = 0,7109$
Гаркинса-Джура	$y = -11590x + 28242$ $R^2 = 0,638$	$y = -106076x + 158898$ $R^2 = 0,9207$	$y = 64899x - 24894$ $R^2 = 0,4275$	$y = -1E+06x + 2E+06$ $R^2 = 0,6286$
Френкеля-Хелси-Хилла	$y = 0,1439x - 5,1439$ $R^2 = 0,501$	$y = 0,9223x - 7,2596$ $R^2 = 0,9401$	$y = -1,1993x + 0,0054$ $R^2 = 0,5477$	$y = 0,5603x - 7,7491$ $R^2 = 0,7438$

Результаты обработки изотерм сорбции на опилках представлены в таблице 3. Критерием соответствия также служил коэффициент аппроксимации (R^2).

Сорбции на опилках ионов меди(II), железа(III) и алюминия(III) лучше всего описывает модель Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела (опилок).

Сорбцию ионов хрома (VI) – модель Темкина, показывающая адсорбат–адсорбат межмолекулярное взаимодействие, следовательно, теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается в ходе заполнения слоя вследствие взаимного отталкивания ионов хрома (VI), при этом адсорбция осуществляется с однородным распределением максимальной энергии связывания.

Результаты обработки изотерм сорбции на торфе и опилках показали, что процесс конкурентной сорбции в обоих случаях описывает модель Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела.

Таким образом, наибольшей адсорбционной активностью как по отношению к ионам меди(II), так и к ионам железа(III) обладают древесные опилки.

Торф показал высокие результаты по отношению к ионам железа(III), однако по отношению к ионам меди(II) торф не показал таких высоких значений величины сорбции, которые имеются в литературных данных. Чтобы понять причину такого расхождения, образец торфа был протестирован на содержание в нём ионов меди. Для этого была взята водная вытяжка из торфа, которая показала в исходном торфе ионов меди в количестве порядка 86 мг/дм³. Такое высокое содержание ионов меди объясняется поступлением меди из окружающей среды, так как на территории Татарстана есть ее залежи [14, 20].

По отношению к ионам алюминия можно отметить, что данные сорбенты не показывают удовлетворительные результаты, величина сорбции мала. То есть применять метод сорбционной очистки от ионов алюминия можно только как метод доочистки.

Наилучшие результаты адсорбционной активности были обнаружены как у торфа, так и у опилок по отношению к ионам хрома.

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии в модельных растворах

В литературе имеется много работ, посвященных изучению процесса сорбции ионов тяжелых металлов из водных сред различными материалами, однако, часто, такие исследования проводятся для индивидуальных растворов. Однако работ, в которых изучаются механизмы сорбции для многокомпонентных растворов ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии, мало [17, 18, 21–24].

Известно, что наиболее часто в сточных водах встречаются ионы меди и железа. Поэтому далее в качестве объекта исследования использовали модельную смесь, содержащую ионы меди(II) и ионы железа(III) в соотношении 1:1.

Таблица 3. Обработка изотерм сорбции на опилках

Table 3. Processing of sorption isotherms on sawdust

Модель	Ионы			
	Cu(II)	Fe(III)	Cr(VI)	Al(III)
Фрейндлиха	$y = 0,3482x - 2,9653$ $R^2 = 0,3183$	$y = 1,5452x - 3,287$ $R^2 = 0,9452$	$y = 1,4546x - 3,6432$ $R^2 = 0,642$	$y = 1,9243x - 3,8035$ $R^2 = 0,9566$
Ленгмюра	$y = 591,67x + 244,62$ $R^2 = 0,7335$	$y = 2602,3x - 451,94$ $R^2 = 0,9931$	$y = 15976x - 6543,4$ $R^2 = 0,6922$	$y = 9321,7x - 2136,1$ $R^2 = 0,9991$
Дубинина-Радускевича	$y = 0,7049x - 7,1473$ $R^2 = 0,1047$	$y = 9,6031x - 8,2372$ $R^2 = 0,7993$	$y = 16,823x - 5,0097$ $R^2 = 0,2297$	$y = 78,481x - 8,7276$ $R^2 = 0,798$
Темкина	$y = 0,0003x + 0,0013$ $R^2 = 0,1903$	$y = 0,0017x + 0,0009$ $R^2 = 0,7034$	$y = 0,0006x + 0,0005$ $R^2 = 0,8771$	$y = 0,0015x + 0,0003$ $R^2 = 0,6738$
Флори-Хаггинса	$y = -3,472x - 1,569$ $R^2 = 0,5979$	$y = 2,7044x - 0,4964$ $R^2 = 0,463$	$y = -5,4703x - 1,5778$ $R^2 = 0,5808$	$y = 0,2702x - 1,4507$ $R^2 = 0,0043$
Гаркинса-Джура	$y = -3E+06x + 2E+06$ $R^2 = 0,417$	$y = -3E+07x + 1E+07$ $R^2 = 0,8615$	$y = -6E+08x + 3E+08$ $R^2 = 0,4742$	$y = -2E+08x + 1E+08$ $R^2 = 0,7616$
Френкеля-Хелси-Хилла	$y = 0,3482x - 6,8278$ $R^2 = 0,3183$	$y = 1,5452x - 7,5687$ $R^2 = 0,9452$	$y = -1,0791x - 3,9004$ $R^2 = 0,3369$	$y = 1,9243x - 8,7578$ $R^2 = 0,9566$

Выбор данных ионов тяжелых металлов обусловлен тем, что они показали средние результаты, кроме того можно рекомендовать использовать предложенные сорбенты для очистки сточных вод при индивидуальном присутствии этих ионов. Торф в данном случае также не проходил предварительной подготовки.

Результаты анализа водных систем, содержащих несколько компонентов, методом спектрофотометрии приведены на рисунке 2.

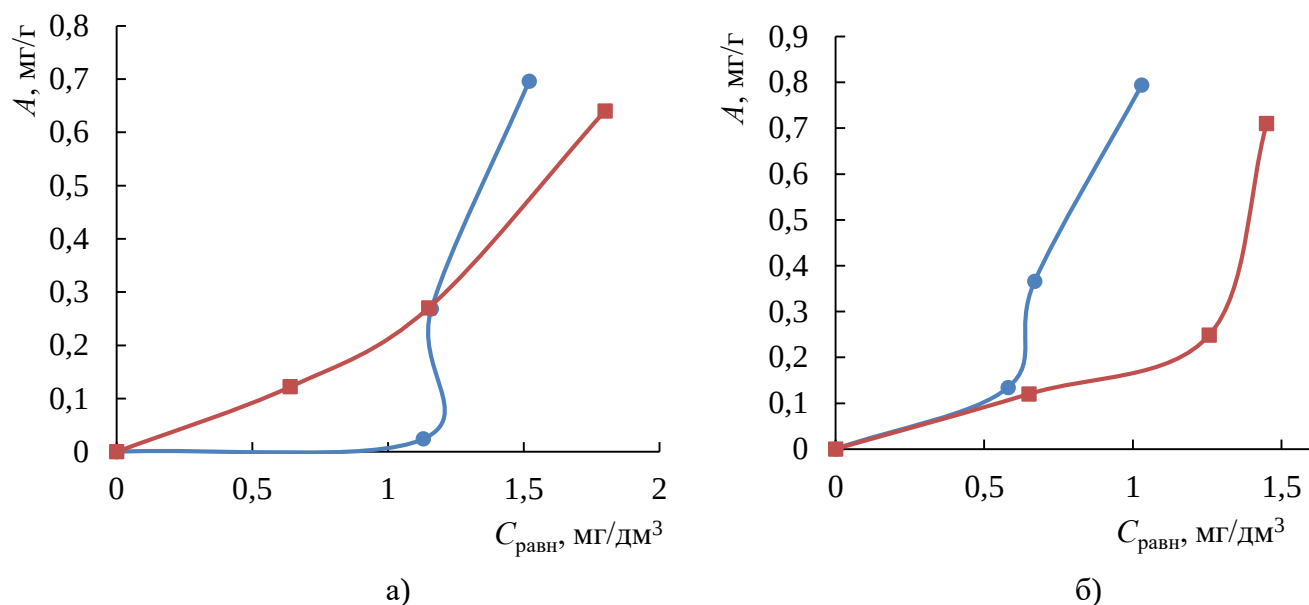


Рис. 2. Изотермы сорбции при совместном присутствии ионов тяжелых металлов: ■ – Cu(II), ● – Fe(III): а) – на торфе, б) – на опилках;

Fig. 2. Isotherms of sorption in the combined presence of heavy metal ions: ■ – Cu(II), ● – Fe(III): а) – on peat, б) – on sawdust

Также по полученным данным обнаружено, что при совместной очистке от ионов меди(II) и железа(III) лучшими сорбционными свойствами обладают опилки.

Для определения механизма конкурентной адсорбции полученные изотермы также обрабатывались по перечисленным моделям (табл. 1). Получено, что наиболее близко процесс конкурентной сорбции ионов меди и железа на сорбенте опилки описывается моделью Ленгмюра. В данном случае сорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а только на активных центрах, которые способны взаимодействовать с одной молекулой или ионом адсорбата. Также этот процесс является обратимым и равновесным. Кроме того, данная модель предполагает равномерную энергию адсорбции на поверхности и отсутствие переноса адсорбата в плоскости поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье были проведены теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизмов сорбции ионов тяжелых металлов (Cu(II), Fe(III), Cr(VI), Al(III)) при их индивидуальном и совместном

присутствии в модельных растворах. Для исследований в качестве сорбентов был выбран торф и древесные опилки.

На основании полученных расчетных данных можно сделать вывод, что по предложенным моделям невозможно проводить описание процесса адсорбции по одной из моделей для одного сорбента, сорбция каждого иона тяжелого металла описывается своей моделью. Поэтому при многокомпонентном растворе необходимо произвести расчет по предложенным моделям, на основании которых уже можно будет сделать вывод о конкурентной сорбции на определенном сорбционном материале. Также необходимо отметить, что важно учитывать особенности изучаемых процессов как при очистке от ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в растворах, так и при выборе конкретного сорбента. Для этого в дальнейшем необходимо произвести расчет энергии Гиббса, на основании чего уже можно будет сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса и дать окончательные рекомендации о выборе сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Игнатов М.Д. Анализ состояния и организации работ по ЦУР в РФ (2021). *NovaInfo*, 126, 21–22.
2. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M. et al. (2021). Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 18, 1773–1784. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02912-9>.
3. Rahim A.R., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., & Mat H. (2021). Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, 26(4), 200250. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.250>
4. Gebretsadik H., Gebrekidan A., & Demlie L. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent. *Cogent Chemistry*, 6:1. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1720892>.
5. Захарьян С.В. Дисс. ... докт. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2020.
6. Dubrovskay O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., & Li Feng-Chen. (2017). Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 10(5), 621–630. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2017-10-5-621-630>.
7. Перелыгин Ю.П., Бikuнова М.В., Ласьков Н.Н., Шеин А.И. (2017). Расчет оптимальных значений водородного показателя при осаждении ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий. *Региональная архитектура и строительство*, 4(33), 111–115.
8. Кулаков А.А., Кузнецова Ю.Н., Денисова А.Е. (2017) Об очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью гальванокоагуляционного метода. Сборник статей XVII

Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» Казань: КНИТУ-КАИ, 26–28.

9. Пролейчик А.Ю., Гапоненков И.А., Федорова О.А. (2018). Извлечение ионов тяжелых металлов из неорганических сточных вод. *Экология и промышленность России*, 22(3), 35–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>.
10. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т. (2020). Адсорбция ионов меди (II) на модифицированной коре акации ушковой (Acacia Auriculiformis). *Экологическая химия*, 29, 4, 196–200.
11. Фам Тхань Минь. Дисс. ... канд. техн. наук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2019.
12. Помазкина О.И. Дисс. ... канд. техн. наук. Владивосток: ДВФУ, 2020.
13. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Кошкин Е.М., Кожина А.Д. (2016). Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах. *Естественные науки: Химия*, 4(57), 118–124.
14. Лаптедудльче Н.К., Дремичева Е.С. (2014). Сравнительная оценка эффективности сорбционной очистки сточных вод от тяжёлых металлов. *Вода: химия и экология*, 12(78), 81–87.
15. Trang T.Y.D., & Zenitova L.A. (2021). Polymer composite material based on polyurethane and chitin – the sorbent of heavy metal ions. *Вестник Технологического университета*, 24(1), 26–31.
16. Шабуров Е.Л., Деревянко О.В., Федюхин А.В., Смятская Ю.А., Политаева Н.А. (2019). Определение теплотворной способности отработанных сорбентов из остаточной биомассы *Chlorella Sorokiniana* и ряски *Lemna Minor*. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, 21(3–4), 113–121. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-4-113-121>.
17. Черемисина О.В., Шенк Й., Черемисина Е.А., Пономарева М.А. (2019). Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов. *Записки Горного института*, 237, 307–316. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.307>.
18. Dremicheva E.S. (2017) Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 72(4), 196–199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>.
19. Çalimli, M.H., Demirbaş, Ö., Aygün, A. et al. (2019) Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin from Carbon Based Materials Obtained from Food Wastes. *BioNanoSci.* 9, 692–701. <https://doi.org/10.1007/s12668-019-00633-z>.
20. Гунько А.А. (2008). Исследования медных рудников XVII-XIX в.в. в Татарстане. *Пещеры*, 31, 74–90.
21. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. (2013). Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 13(6), 808–815.
22. Дыганова Р.Я., Юманова Н.В. (2009). Перспективное использование брусита в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на объектах теплоэнергетики. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, 11–12, 115–122.
23. Dremicheva E.S., & Laptev A.G. (2019). Modeling the process of sorption for the purification of waste water from petroleum products and heavy metals. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(3), 355–363. <https://doi.org/10.1134/S0040579519030047>.
24. Строганова Е.А. Дисс. ... канд. техн. наук. Оренбург: ОГУ, 2018.
25. Вернигора А.Н., Волкова Н.В., Гуськова Е.Н. (2017) Одновременное спектрофотометрическое определение меди (II) и железа (III) при совместном присутствии в виде комплексов с сульфосалициловой кислотой // *Вестник Пензенского государственного университета*, 2(17), 85–91.

References:

1. Ignatov M.D. Analysis of the State and Organization of Work on SDC in the Russian Federation (2021). *NovaInfo*, 126, 21–22. (in Russ.).
2. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M. et al. (2021). Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 18, 1773–1784. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02912-9>.
3. Rahim A.R., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., & Mat H. (2021). Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, 26(4), 200250. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.250>
4. Gebretsadik H., Gebrekidan A., & Demlie L. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent. *Cogent Chemistry*, 6:1. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1720892>.
5. Zakharyan S.V. (2020). *Study of sorption methods for extracting rhenium from washing acid and development of a technology for obtaining high-purity ammonium perrhenate* (Ph.D. dissertation). Yekaterinburg: UrFU, (in Russ.).
6. Dubrovskay O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., & Li Feng-Chen. (2017). Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 10(5), 621-630. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2017-10-5-621-630>.
7. Perelygin Yu. P., Bikunova M.V., Laskov N.N., & Shein A.I. (2017). Calculation of optimal values of the hydrogen index in the deposition of heavy metal ions in wastewater of industrial enterprises. *Regional Architecture and Construction*, 4(33), 111-115. (in Russ.).
8. Kulakov A.A., Kuznetsova Y.N., & Denisova A.E. (2017) On wastewater purification from heavy metal ions using electroplating method. Proceedings of the XVII International Scientific Conference “Chemistry and Environmental Engineering” Kazan: KNITU-KAI, 26-28. (in Russ.).
9. Proleichik A.Y., Gaponenkov I.A., & Fedorova O.A. (2018). Extraction of heavy metal ions from inorganic wastewater. *Ecology and Industry of Russia*, 22(3), 35–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>. (in Russ.).
10. Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., & Nguyen T.K.T. (2020). Adsorption of copper (II) ions on modified bark of *Acacia auriculiformis*. *Environmental Chemistry*, 29(4), 196–200.
11. Pham Thanh Minh. (2019). *Development of sorbents from non-traditional raw materials for wastewater treatment* (Ph.D. dissertation). Belgorod: BSTU named after V.G. Shukhov, (in Russ.).
12. Pomazkina O.I. (2020). *Purification of wastewater from ions of toxic metals using modified aluminosilicates* (Ph.D. dissertation). Vladivostok: FEFU, (in Russ.).
13. Shakirova V.V., Sadomtseva O.S., Koshkin E.M., & Kozhina A.D. (2016). Study of sorption processes of some heavy metal ions on natural materials. *Natural Sciences: Chemistry*, 4(57), 118–124. (in Russ.).
14. Lapedulche N.K., & Dremicheva E.S. (2014). Comparative assessment of the effectiveness of sorption treatment of wastewater from heavy metals. *Water: chemistry and ecology*, 12(78), 81–87. (in Russ.).
15. Trang T.Y.D., & Zenitova L.A. (2021). Polymer composite material based on polyurethane and chitin - the sorbent of heavy metal ions. *Bulletin of the University of Technology*, 24(1), 26–31.
16. Shaburov EL, Derevyanko OV, Fedyukhin AV, Smyatskaya SA, & Politaeva NA (2019). Determination of calorific value of spent sorbents from residual biomass of *Chlorella Sorokiniana* and *Lemna Minor* bryozoa. *Proceedings of Higher Education Institutions. Problems of Energy*, 21(3–4), 113–121. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-4-113-121>. (in Russ.).

17. Cheremisina O.V., Schenk J., Cheremisina E.A., & Ponomareva M.A. (2019). Thermodynamic model of ion-exchange processes as an example of cerium sorption from complex salt solutions. *Proceedings of the Mining Institute*, 237, 307–316. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.307>. (in Russ.).
18. Dremicheva E.S. (2017) Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 72(4), 196–199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>.
19. Çalımlı, M.H., Demirbaş, Ö., Aygün, A. et al. (2019) Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin from Carbon Based Materials Obtained from Food Wastes. *BioNanoSci.* 9, 692–701. <https://doi.org/10.1007/s12668-019-00633-z>.
20. Gunko A.A. (2008). Investigations of copper mines XVII-XIX c.c. in Tatarstan. *Caves*, 31, 74–90. (in Russ.).
21. Kats E.M., Nikashina V.A., & Bychkova Y.V. (2013). Sorption of heavy metals Ni, Cd, Cr, Zn, Cu from surface water on natural and modified clinoptilolites. *Sorption and chromatographic processes*, 13(6), 808–815. (in Russ.).
22. Dyganova R.Y., & Yumanova N.V. (2009). Promising use of brucite in the technologies of wastewater treatment of heavy metal ions at thermal power facilities. *Proceedings of higher educational institutions. Problems of Power Engineering*, 11–12, 115–122. (in Russ.).
23. Dremicheva E.S., & Laptev A.G. (2019). Modeling the process of sorption for the purification of waste water from petroleum products and heavy metals. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(3), 355–363. <https://doi.org/10.1134/S0040579519030047>.
24. Stroganova E.A. (2018). *Mechanisms of Competitive Sorption of Germanium(IV) and Copper(II) Ions from Chloride Solutions with Anion Exchanger AN-31* (Ph.D. dissertation). Orenburg: OSU, (in Russ.).
25. Vernigora A.N., Volkova N.V., & Guskova E.N. (2017) Simultaneous spectrophotometric determination of copper (II) and iron (III) in the joint presence as complexes with sulfosalicylic acid. *Bulletin of Penza State University*, 2(17), 85–91. (in Russ.).



Сорбенты на основе природных алюмосиликатов и очистка ими сточных вод от антибиотиков и эндотоксинов

***Н. П. Шапкин¹✉, И. Г. Хальченко¹, Д. С. Гальченко¹, М. Г. Смирнова¹,
Л. И. Соколова¹, А. Л. Шкуратов¹, В. Н. Давыдова², Е. К. Папынов¹***

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, о. Русский, п. Аякс, Россия, e-mail: npshapkin@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 26.04.2022 г.; после доработки: 25.05.2022 г.; принята в печать: 30.05.2022 г.

Аннотация – В настоящее время в России активно рассматривается возможность очистки сточных вод пищевых предприятий и убойных цехов агропромышленного комплекса от антибиотиков. Содержание антибиотиков в сточных и питьевых водах не нормируется. В работе исследованы сорбционные свойства природных и модифицированных алюмосиликатов: вермикулита Ковдорского месторождения, модифицированного 12% соляной кислотой; каолинита Сухоложского месторождения (Иркутская область); монтмориллонитовой глины (нонтронит), модифицированной хитозаном; цеолита Чугуевского месторождения (Приморский край). В качестве адсорбатов выбраны антибиотики: левомицетин, тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин. Исследована возможность концентрирования и сорбции антибиотиков в статическом и динамическом режимах. Проведено исследование сорбционного равновесия антибиотиков при их совместном присутствии в растворе. Показано, что наиболее эффективными сорбентами для очистки сточных вод является вермикулит, модифицированный 12% соляной кислотой и нонтронит, модифицированный хитозаном. Найдены зависимости величин сорбции антибиотиков от состава и структуры сорбентов. При сорбции смеси антибиотиков основную роль играет величина удельной поверхности, а емкость в динамических условиях определяется величиной удельного объема сорбента. Также исследована сорбция эндотоксинов на природном и модифицированном хитозаном цеолите Чугуевского месторождения. Показано, что модификация хитозаном приводит к получению эффективного сорбента для очистки медицинских растворов от эндотоксинов.

Ключевые слова: сорбция, вермикулит, каолинит, монтмориллонитовая глина, хитозан, левомицетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин, сточные воды, цеолит, эндотоксины.

Sorbents based on natural aluminosilicates and wastewater treatment from antibiotics and endotoxins

*Nikolai P. Shapkin^{1✉}, Irina G. Khalchenko¹, Daria S. Galchenko¹,
Maria G. Smirnova¹, Larisa I. Sokolova¹, Anton L. Shkuratov¹, Victoria N.
Davydova², and Evgeniy K. Papynov¹*

¹Far Eastern Federal University, Primorsky Krai, Ajax, Russia,

e-mail: npschapkin@gmail.com

²G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Vladivostok, Russia

Received: April 26, 2022; Revised: May 25, 2022; Accepted: May 30, 2022

Abstract – Currently in Russia is actively considering the possibility of treating wastewater from food enterprises and slaughterhouses of the agro-industrial complex from antibiotics. The content of antibiotics in waste and drinking water is not standardized. The paper investigates the sorption properties of natural and modified aluminosilicates: vermiculite from the Kovdor deposit, modified with 12% hydrochloric acid; kaolinite of the Sukholozhskoye deposit (Irkutsk region); montmorillonite clay (nontronite) modified with chitosan; zeolite from the Chuguevsky deposit (Primorsky Krai). The following antibiotics were chosen as adsorbates: levomycetin, tetracycline, cefazolin and ciprofloxacin. The possibility of concentration and sorption of antibiotics in static and dynamic modes was studied. A study was made of the sorption equilibrium of antibiotics in their joint presence in solution. It has been shown that the most effective sorbents for wastewater treatment are vermiculite modified with 12% hydrochloric acid and nontronite modified with chitosan. The dependences of the sorption values of antibiotics on the composition and structure of sorbents were found. During the sorption of a mixture of antibiotics, the specific surface area plays the main role, and the capacity under dynamic conditions is determined by the specific volume of the sorbent. The sorption of endotoxins on natural and chitosan-modified zeolite from the Chuguevskoe deposit was also studied. It has been shown that modification with chitosan leads to the production of an effective sorbent for the purification of medical solutions from endotoxins.

Keywords: adsorption, vermiculite, kaolinite, montmorillonite clay, chitosan, chloramphenicol, tetracycline, cefazolin, ciprofloxacin, wastewater, zeolite, endotoxins.

ВВЕДЕНИЕ

Применение сорбентов на основе природных алюмосиликатов для очистки сточных вод от различных загрязняющих соединений широко распространено в различных областях промышленности. Однако, очистке сточных вод от антибиотиков и других биологических субстратов уделяется недостаточное внимание, хотя эти соединения повсеместно используются при различных процессах в пищевой, перерабатывающей промышленности и сельском хозяйстве.

Антибиотики – биологически активные вещества, используемые в качестве лекарственных средств при профилактике и лечении заболеваний и стимулировании роста сельскохозяйственных животных и гидробионтов, выращиваемых в искусственных условиях. Они попадают в агроэкосистемы несколькими путями: сточные воды фармпредприятий, отходы животноводства и больничных комплексов [1–4].

Антибиотикорезистентные бактерии и антибиотикорезистентные гены обнаружены в различных средах: питьевая вода, поверхностные воды и почва. Из-за угрозы здоровью человека Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) классифицировала их распространение как одну из трех наиболее серьезных угроз общественного здравоохранения в 21 веке [5, 6].

Для очистки сточных вод от антибиотиков исследуются возможности применения таких методов, как: озонирование [7, 8], хлорирование [9, 10], коагуляционные методы [11], применение композитов [12], использование нитрофицирующих бактерий [13], применение магнитных частиц, обработанных β -лактамазой для деградации β -лактомных антибиотиков [14], УФ-облучение [15], сорбентов на основе активированного угля [16], сорбентов на основе природных глин, в которых сорбция идет за счет выделения в межслоевое пространство [17–19].

Каждый из приведенных методов имеет свои преимущества, однако, наиболее простыми, недорогими и надежными методами очистки являются сорбционные методы, в частности, с применением природных [17] и модифицированных алюмосиликатов [20, 21]. Поэтому, были ранее изучены физико-химические характеристики природных силикатов, таких как каолинит, неонtronит, цеолит, вермикулит и их модифицированные формы [22–26].

С помощью сорбции метиленового голубого и жидкого азота, позитронно-аннигиляционной спектроскопии, дифрактометрии были определены также физико-химические характеристики модифицированных форм каолинита, цеолита и вермикулита. Модифицирование 12% соляной кислотой прокаленного каолинита резко увеличивает величины удельной поверхности ($S_{уд}$ см²/г), объем пор ($V_{уд}$ см³/г), размер «ловушек» позитрония и позитрона, что приводит к увеличению сорбции метиленового голубого в 2 – 3 раза [22]. Обработка природного цеолита Чугуевского месторождения в зависимости от увеличения концентрации кислоты приводит к незначительному увеличению сорбции метиленового голубого и ионов тяжелых металлов. Модификация цеолита органилсиланом приводит к лучшему разделению и выделению фосфатазы [22]. Модифицирование цеолита хитозаном приводит к увеличению сорбции органических загрязнений и тяжелых металлов [23].

В работе [24] показано, что вермикулит Ковдорского месторождения при кислотной обработке значительно улучшает сорбционную емкость по отношению к метиленовому голубому, при этом резко увеличивается удельная поверхность (в 45–47 раз) по сравнению с исходным вермикулитом. Модификация хитозаном снижает удельную поверхность и удельный объем, при этом снижается и сорбция метиленового голубого.

В работе [25] были исследованы физико-химические характеристики природного нонtronита, содержание в котором монтмориллонита составляло 60 – 65%. Предварительные исследования сорбции антибиотиков природными и модифицированными алюмосиликатами показали возможность концентрирования их в значительных количествах [26]. Хорошо известно, что цеолиты обладают высокой емкостью по отношению к ионам тяжелых

металлов, в частности, клиноптилолит является сорбентом, имеющим высокое сродство к ионам кадмия и тория [27]. Кислотная обработка цеолитсодержащих туфов позволяет повышать эффективный диаметр каналов за счет декатионирования кристаллической решетки, что повышает скорость сорбционных процессов и динамическую емкость [28–30]. Был получен цеолит, модифицированный хитозаном [31], который проявил себя как эффективный энтеросорбент. Известно [32], что хитозан эффективно связывает эндотоксины (липополисахариды – ЛПС) грамм-отрицательных бактерий, которые присутствуют в биологических жидкостях. При этом образуется растворимый в воде ЛПС-хитозановый комплекс, и, соответственно, удаление в этом случае эндотоксинов (ЛПС) из биологических жидкостей представляется затруднительным [33].

Поэтому в данной работе были проведены систематические исследования сорбции антибиотиков и эндотоксинов природными алюмосиликатами в статическом и динамическом режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты: вермикулит Кокшаровского месторождения (Приморский край), модифицированный 12%-ной соляной кислотой (сорбент № 1), каолинит природный и прокаленный Сухоложского месторождения (Иркутская область) (сорбенты № 2, 3), монтмориллонитовая глина (нонтронит), обожженная с острова Русский (Приморский край) (сорбент № 4) и модифицированная хитозаном (сорбент № 5); цеолит Чугуевского месторождения (Приморский край) (сорбент № 6) и модифицированный хитозаном (сорбент № 7).

Характеристика применяемых антибиотиков: фармацевтические формы: цефазолин (натриевая соль)®, левомицетин (хлорамфеникол)®, тетрациклин®, ципрофлоксацин (гидрохлорида моногидрат)®. Одна упаковка цефазолина содержит 1 г химически чистого антибиотика. Для антибиотиков левомицетина, тетрациклина и ципрофлоксацина производился пересчет на чистое вещество.

Аппаратура: растворы фотометрировали на УФ-спектрофотометре «UV-mini 1240» «Shimadzu» (Япония). Диапазон используемых длин волн – 200 – 400 нм. Длина кварцевой кюветы – 1 см. В качестве растворителя использовали: дистиллированную воду. Анализ поверхности образцов методом физической адсорбции азота осуществляли на анализаторе “ASAP 2020 MP” (производства Micrometrics GmbH, USA). Хроматографию проводили на газовом хромато-масс-спектрометре с селективным детектором HP6890GC/HP5973N (Hewlett-Packard). Содержание эндотоксинов определяли реакцией с 2,2'-диметилметиленовым голубым (голубой Тейлора), а также с помощью высокоэффективной газожидкостной хроматографии (HPLC) на хроматографе “Agilent 1100” с колонкой “Shodex GS-620” и “Shodex GS-7B” и рефрактометром “RID G 136A”.

Исследования сорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина на природных сорбентах в статическом режиме

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г исследуемого сорбента, приливали 5 мл раствора антибиотика с концентрацией 0,1 мг/мл и оставляли на шейкере на 24 часа. Левомицетин элюировали дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой до рН 4. Расчет степени поглощения (R_s) проводили по формуле:

$$R_s = m_{\text{ТВ.}}/m_{\text{ВН.}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{ТВ.}}$ – количество антибиотика на сорбенте, $m_{\text{ВН.}}$ – количество антибиотика, внесенного в раствор.

Расчет степени элюирования (R_e) (смыва) производился по формуле:

$$R_e = m_{\text{В.}}/m_{\text{ТВ.}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{В.}}$ – количество антибиотика в водном растворе после элюирования (обработки водой), $m_{\text{ТВ.}}$ – количество антибиотика на сорбенте.

Эффективность сорбции (%) рассчитывали по формуле:

$$\text{Эффективность сорбции} = \frac{C_{\text{исходного ЛПС}} - C_{\text{ЛПС после сорбции}}}{C_{\text{исходного ЛПС}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C – концентрация ЛПС.

Исследование сорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина из разбавленных растворов в динамических условиях

В колонку мокрым способом вносили 1 г сорбента. Пропускали через алюмосиликат 5 мл исследуемого раствора с содержанием антибиотика 0,05 мг/мл. Пробы собирали порциями по 3 мл и определяли содержание антибиотика спектрофотометрическим методом на указанной выше аппаратуре. В качестве раствора сравнения использовали водный смыв с сорбента. Расчет степени поглощения (R_s) проводили по формуле (1), расчет степени элюирования (R_e) – по формуле (2).

Исследование сорбции антибиотиков (левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина) при их совместном присутствии.

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г исследуемых сорбентов, заливали их 5 мл смеси антибиотиков левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина с концентрацией 0,05 мг/мл и оставляли на шейкере на 1 час при скорости вращения 175 об/мин, далее колбы оставляли на 24 часа для улучшения сорбции. Концентрацию антибиотика в фильтрате определяли хроматографическим методом на указанной выше аппаратуре.

Исследование сорбционного равновесия левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г сорбента, заливали их 5 мл растворов антибиотиков с концентрацией 0,05 мг/мл и оставляли на шейкере при скорости вращения 175 об/мин на 0,5 мин, 1 мин, 2 мин, 3 мин, 4

мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 45 мин и 60 мин, далее колбы оставляли на 24 часа для улучшения сорбции.

Очистка модельной системы сточной воды, загрязненной антибиотиками в статическом и динамическом режимах

В качестве объектов исследования выбраны сточные воды предприятий аквакультуры и хозяйственно-бытовые сточные воды. Приготовление модельной системы, содержащей смесь антибиотиков (левомецетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин): в мерную колбу объемом 100 мл вносили по 50 мг каждого антибиотика и доводили до метки сточной водой. В конические колбы объемом 100 мл вносили 1 г исследуемого сорбента, приливали 4,5 мл сточной воды и 0,5 мл, 1 мл, 1,5 мл и 2 мл раствора антибиотиков в сточной воде. Полученные растворы с содержанием антибиотиков 0,25 мг, 0,50 мг, 0,75 мг, 1,00 мг оставляли на шейкере на 20 минут. Приготовление модельной системы, содержащей цефазолин: в коническую колбу объемом 50 мл вносили 1 мл исследуемого объекта и добавляли 1 мл раствора антибиотика с его содержанием 0,05 мг/мл. Перемешивали на шейкере в течение 20 минут при скорости 165 об/мин.

Сорбция в динамических условиях: В колонку мокрым или сухим способом вносили 1 г сорбента. Пропускали через алюмосиликат 1 мл модельной системы, содержащей цефазолин. Концентрации антибиотиков определяли спектрофотометрическим методом. Погрешность применяемых методик – в пределах 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования сорбции антибиотиков были выбраны природные алюмосиликаты, а также их модифицированные формы, которые получены ранее [33–35]. В таблице № 1 представлен элементный состав сорбентов.

Таблица 1. Элементный состав сорбентов, %

Table 1. Elemental composition of sorbents, %

№ образца	Сорбент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	C
1	Вермикулит + 12% HCl	93,1	1,6	2,2	0,6	0,8	-	0,6	-
2	Каолинит природный	39,0	56,2	0,2	1,9	0,8	-	1,6	-
3	Каолинит 600°C	37,3	58,2	0,2	1,9	0,6	-	1,6	-
4	Нонтронит природный	36,5	36,6	-	14,2	9,5	-	1,7	-
5	Нонтронит + 3% хитозан	32,8	35,1	-	11,5	8,7	-	1,2	4,5
6	Нонтронит 600°C	33,4	39,6	-	13,8	9,4	-	2,4	-
7	Цеолит природный	72,3	17,1	3,6	4,3	3,8	11	0,3	-
8	Цеолит + 3% хитозан	70,9	14,7	3,6	4,6	1,6	0,9	0,2	4,5–3,5

Первые шесть образцов алюмосиликатов были использованы для сорбции антибиотиков. Эти алюмосиликаты имеют слоистую структуру. Для адсорбции эндотоксинов лучше зарекомендовал себя цеолит, модифицированный хитозаном, который имеет трехмерную структуру [35].

Таблица 2. Физико-химические характеристики сорбентов

Table 2. Physical and chemical characteristics of sorbents

№ образца	Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм	Размер частиц, нм
1	Вермикулит +12% HCl	640,0	0,48	3-4	8,0
2	Каолинит природный	93,3	0,15	9-10	93,0
3	Каолинит 600°C	76,4	0,16	13-14	158,0
4	Нонтронит 600°C	37,7	0,10	10-11	260,0
5	Нонтронит+ 3% хитозан	42,5	0,11	10-11	137,0
6	Цеолит природный	10,5	0,08	3-4	295,0
7	Цеолит + 3% хитозан	14,1	0,05	2-3	280,0

Анализ данных таблиц 1 и 2 показал, что вермикулит, обработанный 12% HCl (сорбент № 1), имеет наиболее развитую поверхность (табл. 2), но в связи с различным содержанием кремния, алюминия, кальция, железа (табл. 1), можно предполагать, что сорбция антибиотиков будет зависеть не только от физических характеристик, но и от состава сорбентов. Это подтверждает тот факт, что вермикулит обработанный 12% HCl при наличии развитой поверхности имеет не лучшие сорбционные характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Данные сорбции левомецетина, тетрациклина, цефазолина, ципрофлоксацина в статических условиях

Table 3. Sorption data of levomycetin, tetracycline, cefazolin, ciprofloxacin under static conditions

№ образца	Левомецетин		Тетрациклин		Цефазолин		Ципрофлоксацин	
	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %
1	40,2	45,2	> 99,0	< 1,0	73,0	< 1,0	99,0	< 1,0
2	48,7	17,9	> 99,0	< 1,0	49,2	< 1,0	89,3	< 1,0
3	43,7	29,6	> 99,0	< 1,0	56,3	< 1,0	87,7	< 1,0
4	46,1	31,0	> 99,0	< 1,0	49,4	18,7	> 99,0	< 1,0
5	50,5	28,3	> 99,0	< 1,0	56,4	19,3	> 99,0	< 1,0

Максимальная сорбция для всех сорбентов наблюдается для тетрациклина и ципрофлоксацина, что, по-видимому, связано с особенностями молекулярного строения этих антибиотиков. Сорбция падает от левомецетина к цефазолину. В ряду сорбентов № 5 → № 2 → № 4 → № 3 → № 1 сорбция по левомецетину падает (табл. 3), в то время как удельная поверхность падает в обратном порядке в ряду сорбентов № 1 → № 2 → № 3 → № 4 → № 5 (табл. 2), что свидетельствует о влиянии в большей степени состава сорбента (табл. 1). Из сравнения этих зависимостей можно сказать, что величина сорбции определяется структурой и характером реакционных центров молекул антибиотиков. Наибольшей сорбционной активностью отличается нонтронит,

модифицированный хитозаном (сорбент № 5) и при этом он имеет наибольшее содержание железа. Смыв антибиотиков дистиллированной водой легко протекает только для левомицетина, и величина извлечения (смыва) падает в ряду сорбентов № 1 → № 4 → № 5 → № 3 → № 2, такая зависимость является обратной процессу сорбции, что так же соответствует уменьшению содержания железа в сорбенте.

Таблица 4. Степень поглощения антибиотиков в условиях конкурентной сорбции в статических условиях

Table 4. The degree of absorption of antibiotics in conditions of competitive adsorption in static conditions

№ образца	Степень поглощения, %				Суммарная сорбция
	Левомецетин	Тетрациклин	Цефазолин	Ципрофлоксацин	
1	52,5	> 99,0	> 99,0	> 99,0	88,1
2	38,9	> 99,0	35,4	82,4	64,2
3	48,4	> 99,0	39,0	78,4	66,4
4	32,9	> 99,0	49,0	> 99,0	70,5
5	25,6	> 99,0	39,2	> 99,0	66,2

Суммарная величина конкурентной сорбции антибиотиков падает в ряду сорбентов № 1 → № 4 → № 5 → № 3 → № 2, что совпадает с изменением удельной площади сорбентов.

Для установления минимально необходимого времени полной сорбции антибиотика сорбентом исследовано сорбционное равновесие для антибиотиков левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина и сорбентов: вермикулита, обожженного и необожженного каолинита и монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном. Зависимость степени поглощения антибиотика сорбентом от времени сорбции представлена графически на рис. 1–4.

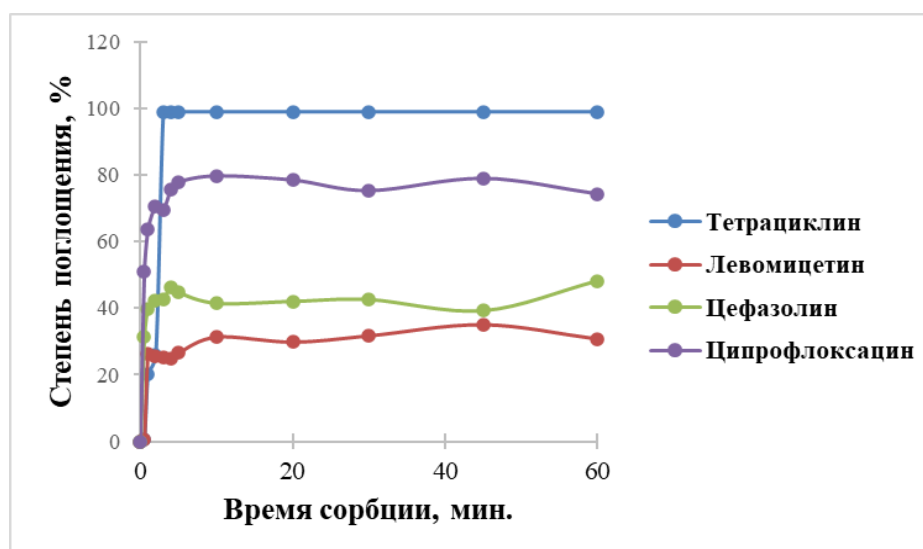


Рис. 1. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для обожженного каолинита.

Fig. 1. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of sorption for fired kaolinite.

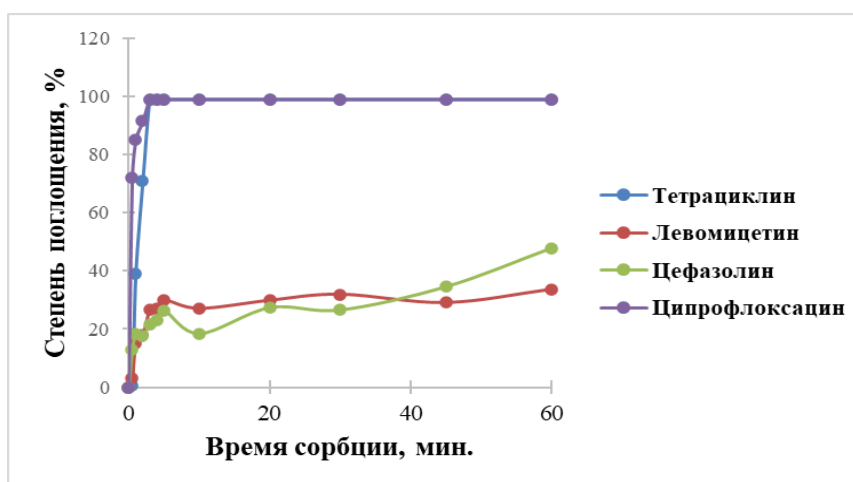


Рис. 2. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном.

Fig. 2. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of sorption for montmorillonite clay modified with chitosan.

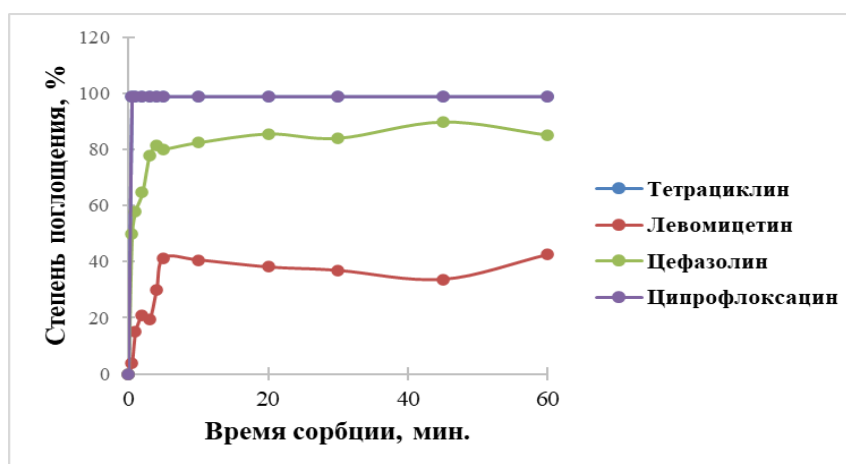


Рис. 3. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для вермикулита (степени извлечения тетрациклина и ципрофлоксацина совпадают).

Fig. 3. The dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the adsorption time for vermiculite (degrees of extraction of tetracycline and ciprofloxacin are the same).

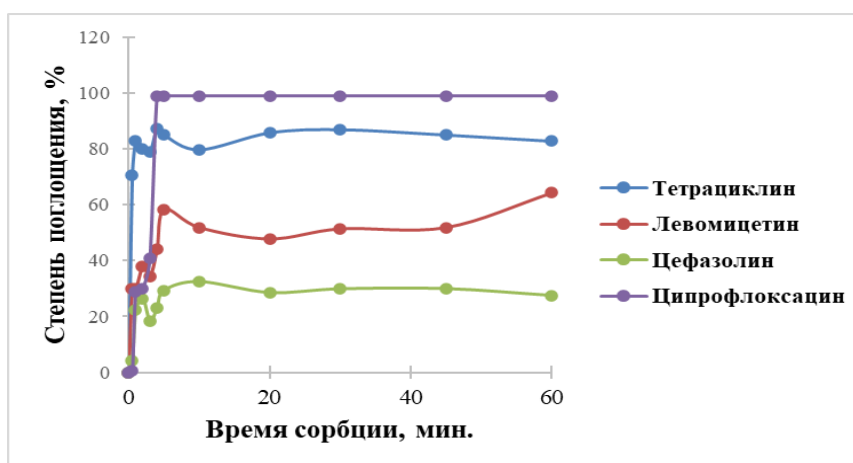


Рис. 4. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для необожженного каолинита.

Fig. 4. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of adsorption for unfired kaolinite.

Скорость сорбции тетрациклина и ципрофлоксацина на вермикулите (сорбент № 1) максимальна первые 1 – 2 минуты, на всех остальных сорбентах равновесие наступает в первые 3 – 5 минут. Здесь главную роль играет высокая величина удельной поверхности.

Для сорбентов № 4 и № 5 динамическое равновесие наступает при поглощении 40% (№ 4) и 35% (№ 5) для цефазолина и левомицетина. По-видимому, здесь главную роль играет внутренний удельный объем сорбентов № 4 и № 5, который является наименьшим по сравнению с сорбентами № 1 и № 2 (табл. 2).

На модельной системе, состоящей из хозяйственно-бытовых сточных вод с внесенными в них антибиотиками (левомицетин, тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин) проведено исследование возможности применения вермикулита, модифицированного соляной кислотой, для очистки водных объектов от антибиотиков. Тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин сорбируются полностью при массах внесенных антибиотиков от 1,00 мг до 4,00 мг суммарно. Эффективность поглощения антибиотиков из водных объектов вермикулитом, модифицированным соляной кислотой, наблюдается при сорбции, как в статическом, так и в динамическом режимах. Мутность исходной сточной воды перед внесением антибиотиков составляла 4,2 ЕМФ, содержание взвешенных веществ – 467 мг/дм³. После очистки воды от антибиотиков при помощи вермикулита, модифицированного соляной кислотой, мутность воды составила 0,12 ЕМФ, содержание взвешенных веществ – 29 мг/дм³.

Также было проведено исследование сорбции эндотоксинов (липополисахаридов), являющихся побочными продуктами распада клеток бактерий. В качестве модельных растворов, содержащих эндотоксин, были использованы растворы ЛПС *E. coli* или *Yersinia enterocolitica* с концентрацией 2 мг/мл. Для очистки медицинских растворов для инъекций от этих эндотоксинов были использованы природный цеолит (сорбент № 6) и цеолит, модифицированный 3% раствором хитозана (сорбент № 7). Для анализа содержания эндотоксина в растворах до и после инкубации с цеолитами использовали специфическую реакцию кислых групп ЛПС с 2,2'-диметилметиленовым голубым (голубой Тейлора), так как липидный и коровый компоненты ЛПС содержат отрицательно заряженные группы (фосфатные и карбоксильные).

В результате проведения анализа с голубым Тейлора супернатантов модельных растворов после их инкубации с 200 мл цеолитов было показано, что эффективность сорбции при использовании сорбента № 7 выше, чем для сорбента № 6 и составляет для *Y. Enterocolitica* 42,47 и 81,73%, а для *E. Coli* 52,50 и 90,94% соответственно.

Далее мы использовали метод ВЭЖХ для изучения влияния времени и температуры инкубации, а также количества сорбента, необходимого для более полного связывания ЛПС *Y. Enterocolitica*.

Количество сорбированного ЛПС зависит от времени инкубации: связывание эндотоксина цеолитами повышается с увеличением времени. Как

видно из рис. 5, наибольшей активностью обладает сорбент № 7, который связывает ЛПС до 93%.

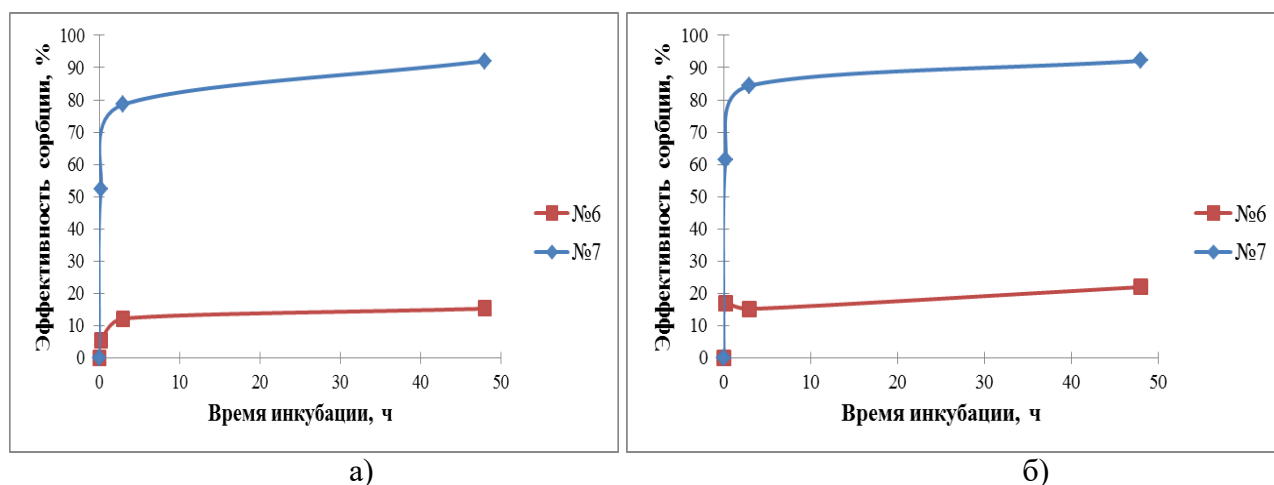


Рис. 5. Эффективность сорбции ЛПС цеолитами №6 и 7 в зависимости от времени инкубации при температурах: а) 25°C и б) 37°C.

Fig. 5. The efficiency adsorption of lipopolysaccharides by zeolites No. 6 and 7 depending on the incubation time at temperatures: a) 25°C and b) 37°C.

Для сорбентов № 6 и 7 были подобраны оптимальные соотношения ЛПС–цеолит для быстрого (инкубация не более 15 минут) и эффективного удаления эндотоксина из раствора. Для этого модельный раствор, содержащий ЛПС (при концентрации, равной 2 мг/мл), был инкубирован в течение пятнадцати минут с определенным количеством цеолита, а затем была рассчитана эффективность сорбции.

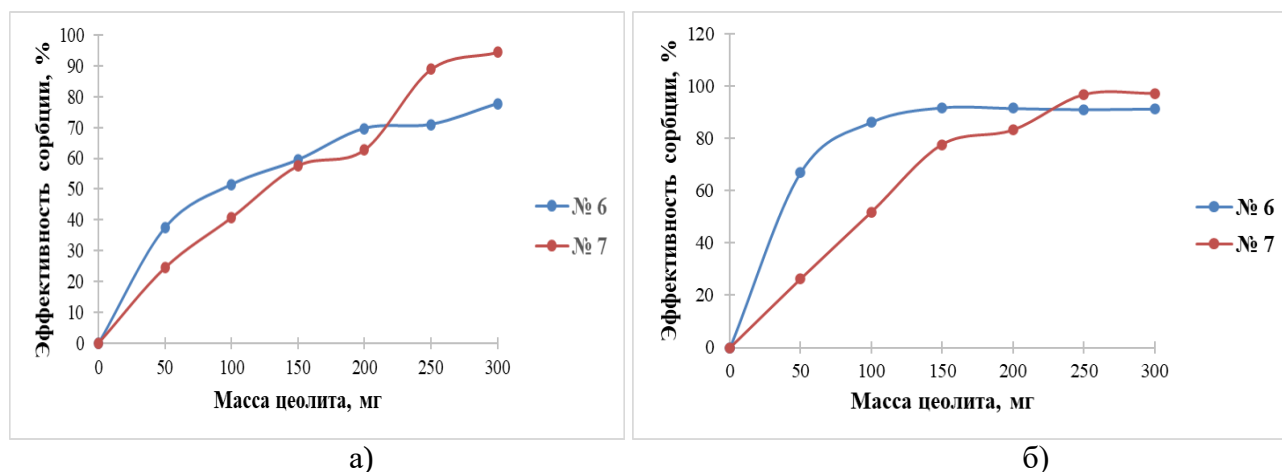


Рис. 6. Эффективность сорбции ЛПС цеолитами № 6 и 7 в зависимости от массы сорбентов при температурах: а) 25°C и б) 37°C.

Fig. 6. The efficiency of adsorption of lipopolysaccharides by zeolites No. 6 and 7 depending on the mass of sorbents at temperatures: a) 25°C and b) 37°C.

При 25°C требуется большее количество сорбента для полного связывания эндотоксина. Повышение температуры приводит к увеличению эффективности сорбции, что характерно для двух типов сорбентов. Согласно полученным данным (рис. 6), для сорбента № 6 максимальная сорбция (91%)

достигается при 37°C при использовании 150 мг сорбента, однако дальнейшее увеличение количества сорбента не приводит к увеличению связывания ЛПС. Для сорбента № 7 характерно повышение эффективности сорбции с увеличением количества сорбента, которое достигает максимума при 37°C, то есть при температуре живого существа; 250 мг сорбента способны связывать до 97% ЛПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбенты, на основе природных и модифицированных алюмосиликатов различной природы и состава показали возможность их использования для очистки сточных вод промышленных предприятий от антибиотиков. Определен состав и физико-химические характеристики природных алюмосиликатов и их модифицированных форм. Исследована сорбция левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина на природных и модифицированных формах алюмосиликатов в статических и динамических условиях. Выявлены зависимости величин сорбции от состава и структуры сорбента. Показано, что при сорбции смеси антибиотиков основную роль играет величина удельной поверхности, а емкость в динамических условиях определяется величиной удельного объема сорбента. Исследована сорбция эндотоксинов природным и модифицированным хитозаном цеолитами. Показано, что модифицированный цеолит является эффективным сорбентом липополисахаридов и связывает до 97% ЛПС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Баренбойм Г.М., Чиганова М.А. (2012). Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами. *Вода: химия и экология*, 10, 40–46.
2. Гельман М.А., Наркевич И.А. (2013). Лекарственные средства в окружающей среде. *Журнал о российском рынке лекарств и медицинской технике*, 2, 50–54.
3. Давыдов А.С., Алешина Н.И., Шепталов В.Б. (2010). Очистка сточных вод убойного цеха птицефабрики и жилого поселка. *Вестник алтайского государственного аграрного университета*, 3(65), 44–48.
4. Зуева С.Б., Ильина Н.М., Семенихин О.А., Епифанова А.А., Петухова Л.Г. (2009). Технологические схемы очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий. *Вестник воронежского государственного технического университета*, 1(5), 51–53.
5. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. (2018). Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.056>.
6. Мухундинова Н.А., Рычкова М.И., Тюмина Е.А., Вихарева Е.В. (2015). Фармацевтические соединения на основе азотсодержащих гетероциклов – новый класс загрязнителей

- окружающей среды (обзор). *Вестник Пермского университета. Серия: Биология*, 1, 65–76.
7. Balcioglu I.A., Otker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O processes. *Chemosphere*, 50, 85–95.
8. Wu C., Zhou Y., Sun X., Fu L. (2018). The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8315–8329. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1393-8>.
9. Qiang Z., Macauley J.J., Mormile M.R., Surampalli R., Adams C.D. (2006). Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8144–8156.
10. Proia L., Anzil A., Subirats J., Dorrego C., Farre M., Llorca M., Balcazar J.L., Servais Priere P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>
11. Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф. (2009). Получение, физико-химические эксплуатационные свойства железоалюминиевого коагулянта для очистки природных и сточных вод. *Вода: химия и экология*, 9, 16–21.
12. Song Z., Ma Y., Li C. (2019). The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO₂/graphene nanocomposite. *Science of the Total Environment*, 651, 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.240>
13. Zheng W., Wen X., Zhang B., Oiu Y. (2019). Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 6, 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.400>
14. Gao X.J., Fan X.J., Chen X.P., Ge Z.Q. (2018). Immobilized β -lactamase on Fe₂O₄ magnetic nanoparticles for degradation of β -lactam antibiotics in wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, 15, 2203–2212. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1596-4>.
15. Yin K., Deng L., Luo J., Crittenden J., Liu C., Wei Y., Wang L. (2018). Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential. *Chemical Engineering Journal*, 351, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.164>.
16. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M., Ahmad M.N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceutical from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environment Science and Biotechnology*, 17, 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>
17. Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Погорелова А.Г. (2011). Химико-минералогические аспекты возможности использования глин Белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод. *Фундаментальные исследования: технические науки*, 8, 131–135.
18. Павлюченко Ю.А., Соколова Л.И., Шапкин Н.П. (2015). Исследование возможности применения природных алюмосиликатов для очистки сточных вод рыбозаводов от антибиотиков. *Национальная ассоциация ученых*, 2(7), 160–161.
19. Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Хальченко И.Г., Жамская Н.Н., Каткова С.А., Апанасенко О.А., Шкуратов А.Л. (2010). Разработка комплексного метода очистки сточных вод. *Биотехносфера*, 5-6(11-12), 12–14.
20. Шапкин Н.П., Колесников А.Б., Апанаскевич А.А., Скобун А.С. (2001). Органоминеральные сорбенты нового поколения. Материалы VI Международной конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». М. С. 259–263.
21. Shapkin, N.P., Khal'chenko, I.G., Ermak, I.M., Razov, V.I., Leont'ev, L.B. (2016). Organic-inorganic composites of different purposes on the basis of natural silicates and biopolymers. *Journal of Bionanoscience*, 9(5), 430–434. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1398>

22. Shapkin N. P., Razov V. I., Mayorov V. I., Khal'cheko I. G., Shkuratov A. L., Korochentsev V. V. (2016). Studies of natural kaolinite and its modified forms. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1519–1528. <https://doi.org/10.1134/S003602361611019X>
23. Шапкин Н.П., Поляков В.Ю., Шапкина В.Я., Сибирцев Ю.Т., Рассказов В.А. (2002). Химическая модификация поверхности природных цеолитов. *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология»*, 45(2), 101–106.
24. Shapkin N.P., Maiorov V.I., Leont'ev L.B., Shkuratov A.L., Shapkina V.Ya., Khal'chenko I.G. (2014). A Study of the Adsorption Properties of Modified Layered Silicate. *Colloid Journal*, 76, 746–752. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14060155>
25. Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Khal'chenko I.G., Panasenkov A.E., Maiorov V.Y., Razov V.I., Kaidalova T.A., Papunov E.K. (2017). Chemical modification of natural clays. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(9), 1209–1214. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090121>.
26. Соколова Л.И., Белюстова К.О., Привар Ю.О., Шапкин Н. П., Разов В. И. (2015). Определение антибиотиков (левомицетина и тетрациклина) в пищевых продуктах с различными матрицами. *Техника и технология пищевых производств*, 38(3), 146–152.
27. Dyer A., Jozefowicz L. C. (1992). The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159(1), 47 – 62.
28. Lukas P., Hlozek P., Foldesova M. (1992). Sorption ability of chemically treated clinoptilolites with regard to cobalt and cesium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 164(4), 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF02165279>
29. Hlozek P., Foldesova M., Lukas P. (1992). Study of sodium hydroxide-treated clinoptilolites and their physical and ion-exchange characteristics with regard to cesium(1+) and cobalt(2+). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 165(3), 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02172240>
30. Овчаренко Ф.Д., Бобонич Ф.М., Волков А.А. (1987). Кислотная активация морденитсодержащего туфа. *Украинский химический журнал*, 53(12), 1267–1271.
31. Davydova V. N., Bratskaya S. Yu., Gorbach V. I., Solov'eva T. F., Kaca W., Yermak I. M. (2008). Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes. *Biophysical Chemistry*, 136(1), 1–6.
32. Ермак И.М., Горбач В.И. Полякова А.М., Астринан О.С., Лукьянов П.А., Соловьева Т.Ф., Малеев В.В., Оводов Ю.С. (1994). Водорастворимый комплекс липополисахарида-хитозан и его влияние на агрегацию тромбоцитов. *Биологические мембраны*, 11(5), 496–500.
33. Пат. 2184607 РФ. 2002.
34. Пат. 2612294 РФ. 2017.
35. Shapkin N.P., Ermak I.M., Razov V.I., Davydova V.N., Khalchenko I.G., Shkuratov A.L. (2013). Derivation of organo-modified aluminosilicates for clearing of biosolutions. *International Journal of Latest Research in Science and technology*, 2(5), 37–41.

References:

1. Barenboim G.M., Chiganova M.A. (2012). Pollution of surface and wastewater with drugs. *Water: chemistry and ecology*, 10, 40–46 (in Russ).
2. Gelman M.A., Narkevich I.A. (2013). Medicines in the environment. *Journal about the Russian market of medicines and medical equipment*, 2, 50–54 (in Russ).
3. Davydov A.S., Aleshina N.I., Sheptalov V.B. (2010). Wastewater treatment of the slaughterhouse of a poultry farm and a residential village. *Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 3(65), 44–48 (in Russ).
4. Zueva S.B., Il'ina N.M., Semenikhin O.A., Epifanova A.A., Petukhova L.G. (2009). Technological schemes for wastewater treatment of meat processing enterprises. *Bulletin of the Voronezh State Technical University*, 1(5), 51–53 (in Russ).

5. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. (2018). Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.056>
6. Mukhundinova N.A., Rychkova M.I., Tyumina E.A., Vikhareva E.V. (2015). Pharmaceutical compounds based on nitrogen-containing heterocycles – a new class of environmental pollutants (review). *Bulletin of the Perm University. Series: Biology*, 1, 65–76 (in Russ).
7. Balcioglu I.A., & Otker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O processes. *Chemosphere*, 50, 85–95.
8. Wu C., Zhou Y., Sun X., & Fu L. (2018). The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8315–8329. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1393-8>
9. Qiang Z., Macauley J.J., Mormile M.R., Surampalli R., & Adams C.D. (2006). Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8144–8156.
10. Proia L., Anzil A., Subirats J., Dorrego C., Farre M., Llorca M., Balcazar J.L., & Servais Priere P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>
11. Sorokina I.D., & Dresvyannikov A.F. (2009). Obtaining, physical and chemical operational properties of iron-aluminum coagulant for the treatment of natural and wastewater. *Water: chemistry and ecology*, 9, 16–21 (in Russ).
12. Song Z., Ma Y., & Li C. (2019). The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO_2 /graphene nanocomposite. *Science of the Total Environment*, 651, 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.240>
13. Zheng W., Wen X., Zhang B., & Oiu Y. (2019). Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 6, 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.400>
14. Gao X.J., Fan X.J., Chen X.P., & Ge Z.Q. (2018). Immobilized β -lactamase on Fe_2O_4 magnetic nanoparticles for degradation of β -lactam antibiotics in wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, 15, 2203–2212. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1596-4>
15. Yin K., Deng L., Luo J., Crittenden J., Liu C., Wei Y., & Wang L. (2018). Destruction of phenicol antibiotics using the UV/ H_2O_2 process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential. *Chemical Engineering Journal*, 351, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.164>
16. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M., & Ahmad M.N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceutical from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environment Science and Biotechnology*, 17, 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>
17. Kormosh E.V., Alyabyeva T.M., & Pogorelova A.G. (2011). Chemical and mineralogical aspects of the possibility of using clays of the Belgorod region in the development of sorbents for wastewater treatment. *Basic Research: Engineering Sciences*, 8, 131–135 (in Russ).
18. Pavlyuchenko Yu.A., Sokolova L.I., & Shapkin N.P. (2015). Investigation of the possibility of using natural aluminosilicates for the treatment of wastewater from fish factories from antibiotics. *National Association of Scientists*, 2(7), 160–161 (in Russ).
19. Shapkin N.P., Papynov E.K., Khalchenko I.G., Zhamaskaya N.N., Katkova S.A., Apanasenko O.A., & Shkuratov A.L. (2010). Development of an integrated method for wastewater treatment. *Biotechnosphere*, 5-6(11-12), 12–14 (in Russ).
20. Shapkin N.P., Kolesnikov A.B., Apanaskevich A.A., & Skobun A.S. (2001). Organomineral sorbents of a new generation. Proceedings of the VI International Conference “New Perspectives in the Study of Chitin and Chitosan”. M. S. 259–263 (in Russ).

21. Shapkin, N.P., Khal'chenko, I.G., Ermak, I.M., Razov, V.I., & Leont'ev, L.B. (2016). Organic-inorganic composites of different purposes on the basis of natural silicates and biopolymers. *Journal of Bionanoscience*, 9(5), 430–434. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1398>
22. Shapkin N.P., Razov V.I., Mayorov V.I., Khal'cheko I.G., Shkuratov A.L., & Korochentsev V.V. (2016). Studies of natural kaolinite and its modified forms. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1519–1528. <https://doi.org/10.1134/S003602361611019X>
23. Shapkin N.P., Polyakov V.Yu., Shapkina V.Ya., Sibirtsev Yu.T., & Rasskazov V.A. (2002). Chemical modification of the surface of natural zeolites. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology series*, 45(2), 101–106 (in Russ).
24. Shapkin N.P., Maiorov V.I., Leont'ev L.B., Shkuratov A.L., Shapkina V.Ya., & Khal'chenko I.G. (2014). A Study of the Adsorption Properties of Modified Layered Silicate. *Colloid Journal*, 76, 746–752. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14060155>
25. Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Khal'chenko I.G., Panasenkov A.E., Maiorov V.Y., Razov V.I., Kaidalova T.A., & Papynov E.K. (2017). Chemical modification of natural clays. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(9), 1209–1214. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090121>
26. Sokolova L.I., Belyustova K.O., Prvar Yu.O., Shapkin N.P., & Razov, V.I (2015). Determination of antibiotics (levomycetin and tetracycline) in food products with various matrices. *Technique and technology of food production*, 38(3), 146–152 (in Russ).
27. Dyer A., & Jozefowicz L.C. (1992). The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159(1), 47–62.
28. Lukas P., Hlozek P., Foldesova M. (1992). Sorption ability of chemically treated clinoptilolites with regard to cobalt and cesium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 164(4), 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF02165279>
29. Hlozek P., Foldesova M., & Lukas P. (1992). Study of sodium hydroxide-treated clinoptilolites and their physical and ion-exchange characteristics with regard to cesium(1+) and cobalt(2+). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 165(3), 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02172240>
30. Ovcharenko F.D., Bobonich F.M., Volkov A.A. (1987). Acid activation of mordenite-bearing tuff. *Ukrainian Chemical Journal*, 53(12), 1267–1271 (in Russ).
31. Davydova V. N., Bratskaya S. Yu., Gorbach V. I., Solov'eva T. F., Kaca W., & Yermak I. M. (2008). Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes. *Biophysical Chemistry*, 136(1), 1–6.
32. Ermak I.M., Gorbach V.I. Polyakova A.M., Astrinan O.S., Lukyanov P.A., Solovieva T.F., Maleev V.V., & Ovodov Yu.S. (1994). Water-soluble lipopolysaccharide-chitosan complex and its effect on platelet aggregation. *Biological membranes*, 11(5), 496–500 (in Russ).
33. Pat. 2184607 RF. 2002.
34. Pat. 2612294 RF. 2017.
35. Shapkin N.P., Ermak I.M., Razov V.I., Davydova V.N., Khalchenko I.G., & Shkuratov A.L. (2013). Derivation of organo-modified aluminosilicates for clearing of biosolutions. *International Journal of Latest Research in Science and technology*, 2(5), 37–41.



Распределение содержания тяжелых металлов в полыни горькой и почве Согдийской области Республики Таджикистан

Н. Н. Умаров

Худжандский государственный университет им. академика Б. Гафурова, г. Худжанд,
Республика Таджикистан, e-mail: nasimchon-74@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.02.2022 г; после доработки: 14.04.2022 г.; принята в печать: 21.04.2022 г.

Аннотация – Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследована поглощающая способность тяжёлых металлов у полыни горькой, собраной в трех районах Согдийской области Республики Таджикистан. Установлено, что полынь горькая по-разному поглощает тяжёлые металлы (ТМ) в зависимости от вида элементов и мест произрастания. Приводятся рассчитанные коэффициенты биологического поглощения ТМ. Для Zn, MnO, Ni, Pb этот коэффициент значительно больше 1. В связи с этим, полынь горькую можно использовать в качестве растения-фиторе медианта для очистки почв от загрязняющих её ТМ. Определены ТМ, содержание которых больше в почве и ТМ, содержание которых больше в полыни горькой.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, рентгенофлуоресцентный анализ, почва, растения, коэффициент биологического поглощения.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 551.521.3, 551. 583

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21005

Content distribution of heavy metals in wormwood and soil of the Sughd region of the Republic of Tajikistan

Nasimchon N. Umarov

Khujand State University named after academician B. Gafurov, Khujand, Republic of Tajikistan,
e-mail: nasimchon-74@mail.ru

Received: February 9, 2022; Revised: April 14, 2022; Accepted: April 21, 2022

Abstract – The absorption capacity of heavy metals inherent in bitter wormwood collected in some areas of the Sughd region of the Republic of Tajikistan was studied by X-ray fluorescence analysis. It has been established that bitter wormwood absorbs heavy metals differently depending on the type of element and the place of growth. The calculated coefficients of biological absorption of HM are given. For Zn, MnO, Ni, Pb, this coefficient is much greater than 1. Heavy metals, the content of which is higher in the soil, and heavy metals, the content of which is higher in wormwood, have been identified. Based on the data obtained, it can be concluded that it is possible to use wormwood as a phytoremediative plant for cleaning the soil from heavy metals polluting it.

Keywords: heave metals, Roentgen-fluorescent analysis, soil, plants, co-efficiency of biological absorption.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тяжелые металлы (ТМ) присутствуют практически во всех компонентах экосистем и вносят заметный вклад в формирование структуры и свойств биообъектов. Миграция ТМ в окружающей среде и их участие в биохимических процессах в значительной степени зависят от концентрации содержания ТМ в почвах и атмосфере.

Распределение ТМ в экосистеме довольно сложное и зависит от многих факторов. Почва является важнейшей составляющей экосистемы, которая наряду с другими полезными элементами, аккумулирует загрязняющие вещества. При поступлении ТМ в почву выше нормы ее физико-химические свойства заметно изменяются и, как правило, ведут к ухудшению почвенного плодородия [1–4].

Изучение содержания ТМ в растениях позволяет количественно оценить распределение загрязняющих веществ в экосистеме. Поэтому важными объектами исследований являются почва и растения, которые непосредственно участвуют в круговороте ТМ в экосистеме.

Экологическое состояние почв и его влияние на рост и развитие растений описывается большим числом параметров и множеством внутренних взаимосвязей. Важным является также идентификация источников загрязнения на основе количественного мониторинга, что позволяет оценить вклад отдельных источников в загрязнение почв, растений и экосистемы в целом.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи содержания тяжёлых металлов в почве и в полыни горькой (ПГ) (*Artemisia absinthium* L.) методом рентгенофлуоресцентного анализа для установления возможности использования ПГ в качестве растения-фиторемедианта для очистки почв от загрязняющих её ТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПГ собраны в трех разных районах Северного Таджикистана. Всего проанализировано 20 проб (10 проб почвы и 10 проб составных частей растений). Данные по местам сбора проб ПГ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Место отбора полыни горькой и пробы почв

Table 1. The place of bitter wormwood selection and soil probe

Место сбора растений и пробы почв	Дата сбора	Координаты местности
Бободжан-Гафуровский район	23.06.2021	С 40° 16' 16.2" В 69° 42' 0.45"
Хвостохранилища Дегмай	20.06.2021	С 40° 13' 35.1" В 69° 38' 9.58"
Аштский район	25.06.2021	С 40° 36' 30" В 70° 13' 20"

Отбор и подготовку проб для анализа проводили в соответствии с нормативными документами [8–10]. Количественное содержание ТМ в составе растений и почв определено методом рентгенофлуоресцентного анализа согласно [3, 11–14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 приведено содержание ТМ в ПГ и почве Бободжан-Гафуровского и Аштского районов, а также хвостохранилища Дегмай.

Таблица 2. Содержание тяжёлых металлов в полыни горькой и пробе почвы (мг/кг)
Table 2. Contents of heavy metals in bitter wormwood and soils probe (mg/kg)

№	ТМ	Концентрация ТМ, мг/кг					
		Бободжан-Гафуровский район		Хвостохранилища Дегмай		Аштский район	
		В почве	В ПГ	В почве	В ПГ	В почве	В ПГ
1	Sr	91,34±0,35	96,68±0,73	85,41±0,22	95,45±0,3	91,06±0,3	94,87±0,9
2	Pb	6,063±0,64	1,37±0,07	12,29±0,89	3,25±0,28	6,469±0,6	35,02±0,8
3	As	50,24±2,65	58,9±2,57	27,65±0,99	19,35±1,6	57,59±2,6	20,11±0,4
4	Zn	32,54±5,80	156,43±5,6	15,96±0,58	316,2±6,7	49,37±5,8	104,04±4,7
5	Cu	55,99±0,25	46,81±0,53	58,14±0,45	47,01±1,9	55,7±0,25	47,53±0,85
6	Ni	8,129±1,04	13,12±0,92	1,94±0,56	17,13±1,2	6,219±1,0	21,75±1,2
7	Co	11,12±1,29	23,11±1,09	17,8±0,74	16,7±0,88	16,44±1,2	26,23±1,8
8	MnO	90,96±0,89	250,06±4,5	86,8±0,87	157,4±4,2	90,2±0,89	209,68±4,4
9	Cr	64,88±1,15	89,78±2,52	64,42±3,5	92,66±3,8	64,52±1,1	80,03±2,5
10	V	16,81±0,56	29,67±1,34	19,24±1,6	20,26±1,2	16,75±0,9	9,80±0,7
11	TiO ₂ *	0,336±0,014	0,33±0,01	0,326±0,01	0,33±0,01	0,35±0,01	0,33±0,02
12	Fe ₂ O ₃ *	1,704±0,02	1,49±0,01	1,82±0,03	1,63±0,03	2,33±0,03	1,39±0,02

*Содержание Fe₂O₃ и TiO₂ измерено в % вес. в связи с высоким содержанием в почве.

Из таблицы 2 можно видеть, что ПГ по-разному поглощает тяжёлые металлы. В рассматриваемых случаях больше всего ПГ поглощает Zn, Ni, Cr и MnO. Это свидетельствует об избирательности поглощения отдельных тяжёлых металлов этим растением. Анализ также показывает, что мышьяк, кобальт и ванадий больше содержатся в ПГ, чем в пробах почв Бободжан-Гафуровского района. Свинец и кобальт больше содержатся в ПГ Аштского района. Для остальных элементов наблюдается слабый захват.

На рисунке 1 в логарифмических координатах изображена линия, точки на которой, соответствуют одинаковому содержанию ТМ, в почве и растениях, например, Sr. Элементов, расположенных выше прямой линии, например, Zn, MnO, Ni и Co больше в ПГ, а элементов, расположенных ниже прямой, например, Pb, As, Cu больше в почве.

На рисунке 2 приведены коэффициенты биологического поглощения тяжёлых металлов (K_6) из почвы полыню горькой для исследованных районов. K_6 рассчитывали согласно нижеприведенной формуле [2, 3]:

$$K_6 = C_p / C_{\text{п}},$$

где C_p – концентрация ТМ в ПГ, $C_{\text{п}}$ – концентрация ТМ в почве.

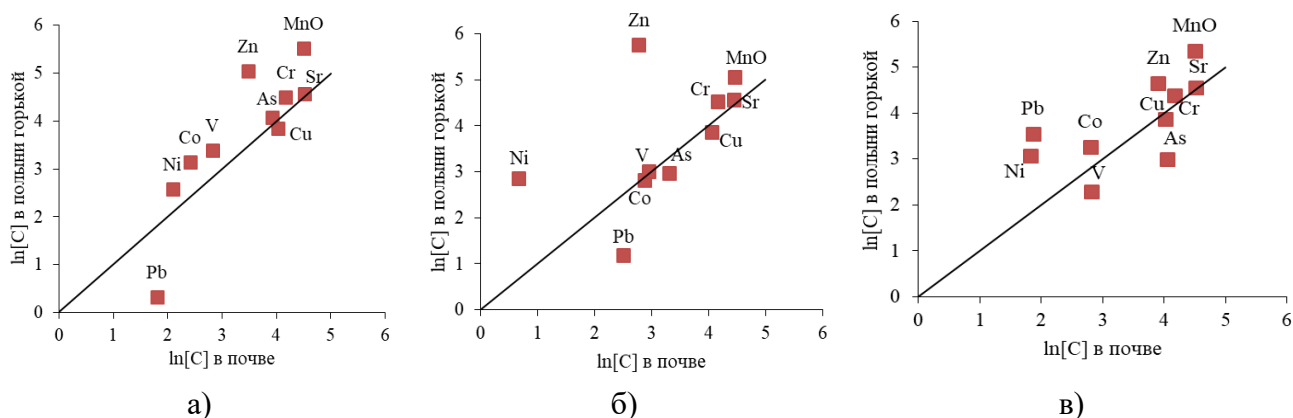


Рис. 1. Содержание элементов и их оксидов в полыни горькой и в почве: а) Бободжан-Гафуровского района, б) хвостохранилища Дегмай, в) Аштского района.

Fig. 1. Contents of elements and their oxides in bitter wormwood in the soils: a) Bobojohn-Gafurov district; b) Deghmo tail-repository; c) Asht district.

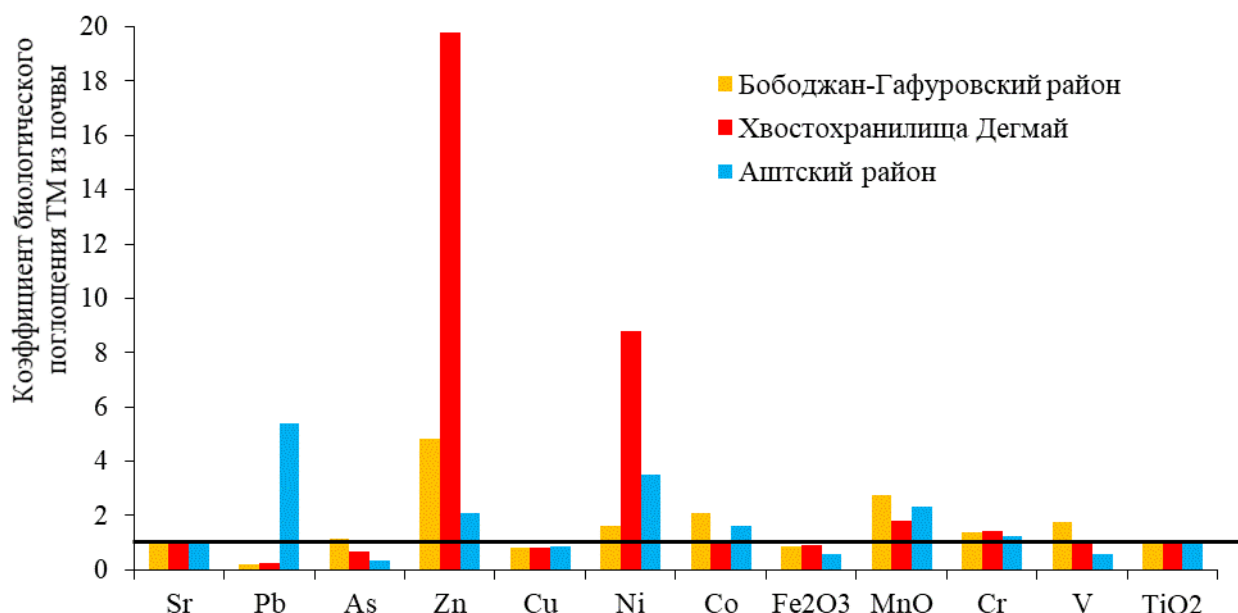


Рис. 2. Коэффициент биологического поглощения тяжёлых металлов из почв полыньёю горькой для исследованных районов.

Fig. 2. Co-efficiency of heavy metals absorption from the soils rich with bitter wormwood for the areas.

Значения $K_b > 1$ показывают степень захвата (поглощения) ТМ растениями. Как видно из рисунка 2, для **цинка, никеля, окиси марганца и хрома** во всех трех районах $K_b > 1$, причем для **цинка** величина K_b достигает максимального значения **19,8** в хвостохранилище Дегмая и **4,81** в Бободжан-Гафуровском районе. Для **никеля** этот показатель также достигает довольно высокого значения **8,8** в хвостохранилище Дегмая.

По остальным ТМ:

- K_b по **свинцу** > 1 только для Аштского района и составляет **5,39**;
- K_b по **ванадию** > 1 только для Бободжан-Гафуровского района и составляет **1,77**;

- K_6 по **кобальту** >1 для Аштского и Бободжан-Гафуровского районов и составляют **1,6** и **2,08** соответственно;

Для **стронция, мышьяка, меди и окислов железа и титана** этот коэффициент меньше или около единицы.

Таким образом, полученные данные показывают, что почва хвостохранилища Дегмая значительно загрязнена цинком и никелем, а почва Аштского района – свинцом, при этом ПГ можно рекомендовать для реабилитации почв в этих районах (очистка от цинка, свинца и никеля).

Как показано в работе [3], в отличие от ПГ растение-фиторемедиант топинамбур обладает слабым захватом этих элементов.

Согдийская область является промышленной областью Таджикистана, поэтому источниками высоких концентраций свинца в почве Аштского района и цинка и никеля в почве хвостохранилища Дегмая может быть работа автотранспорта, а также истирание дорожных покрытий, отходы промышленности и цементного производства, сжигания нефти, угля, пластика, биологических материалов и биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Степень поглощения ТМ полынью горькой зависит от мест ее произрастания и природы ТМ.
2. Такие элементы как Zn, MnO, Ni, и Co содержатся преимущественно в ПГ, а Pb, As, Cu – больше в почве.
3. ПГ можно рекомендовать для очистки почв от цинка и никеля во всех трех районах, а свинца только Аштском районе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTEREST:

The author declares no conflict of interest.

Список литературы:

1. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. (2014). *Тяжелые металлы и растения*. Петрозаводск: Институт биологии Кар. НЦ РАН.
2. Ильин В.Б., Байдина Н.Л., Конарбаева Г.А., Черевко А.С. (2000). Содержание тяжёлых металлов в почвах и растениях Новосибирска // *Агрохимия*, (1), 66–73.
3. Абдуллаев С.Ф., Сафаралиев Н.М., Партоев К. (2019). Исследование биологического поглощения тяжёлых металлов растением-фиторемедиантом – топинамбуром (*Helianthus tuberosus* L.) *Химическая безопасность*, 3(1), 110–117.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15009>
4. Соколов Э.М., Панарин В.М., Рылеева Е.М. (2008). Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами. *Экология и промышленность России*, (11), 102–106.

5. Дабахов М.В. Титова В.И. (2005). *Экотоксикология и проблемы нормирования*. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС.
6. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
7. ГОСТ Р53218-2008. Удобрения органические. Атомно-абсорбционный метод определения содержания тяжелых металлов.
8. Рахматов М.Н., Маслов В.А., Абдуллаев С.Ф. (2019). Распределение тяжёлых металлов в пробах атмосферного аэрозоля Северного Таджикистана. *Ученые записки Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова. Серия: Естественные и экономические науки*, 50(3), 46–57.
9. Умаров Н.Н., Шукуров Т., Абдуллаев С.Ф. (2020). Влияние пестицидов на содержание тяжёлых металлов и молекулярную динамику растительных природных соединений. *Экосистемы*, 24, 152–157.
10. Умаров Н.Н., Абдуманонов А., Шукуров Т., Абдуллаев С.Ф. (2021). Влияние содержание тяжёлых металлов на молекулярную динамику функциональных групп структуры хвойных деревьев. *Экосистемы*, 26, 79–83.
11. Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И. и др. (2015). *Оптика атмосферы и океаны*. 28(2), 143.

References:

1. Titov A.F., Kaznina N.M., Talanova V.V. (2014). *Heavy metals and plants*. Petrozavodsk: Institute of Biology Kar. SC RAS. (in Russ.).
2. Ilyin V.B., Baydina N.L., Konarbaeva G.A., Cherevko A.C. (2000). The content of heavy metals in soils and plants of Novosibirsk // *Agrochemistry*, (1), 66–73 (in Russ.).
3. Abdullaev S.F., Safaraliev N.M., Partoev K. (2019). Investigation of the biological absorption of heavy metals by a phytoremediate plant - Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) *Khimicheskaya Bezopasnost'*, 3(1), 110–117 (in Russ.).
<https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15009>
4. Sokolov E.M., Panarin V.M., Ryleeva E.M. (2008). Anthropogenic pollution of the environment with heavy metals. *Ecology and Industry of Russia*, (11), 102–106 (in Russ.).
5. Dabahov M.V. Titova V.I. (2005). *Ecotoxicology and problems of regulation*. N. Novgorod: Publishing house of VVAGS (in Russ.).
6. GOST 17.4.4.02-84. Nature Conservation (SSOP). Soils. Methods of sampling and preparation of samples for chemical, bacteriological, helminthological analysis (in Russ.).
7. GOST R53218-2008. Organic fertilizers. Atomic absorption method for determining the content of heavy metals (in Russ.).
8. Rakhmatov M.N., Maslov V.A., Abdullaev S.F. (2019). Distribution of heavy metals in atmospheric aerosol samples from Northern Tajikistan. *Scientific notes of the Khujand State University named after Academician B. Gafurov. Series: Natural and economic sciences*, 50(3), 46–57 (in Russ.).
9. Umarov N.N., Shukurov T., Abdullayev S.F. (2020). The affect of Pesticides upon the Content of Heavy Metals and Molecular Dynamics of Vegetable natural Compounds. *Ekosistemy*, 24, 152–157 (in Russ.).
10. Umarov N.N., Abdumanonov A., Abdullayev S.F., Shukurov T. (2021). Influence of Heavy Metal Content on Molecular Dynamics of Functional Groups of Coniferous Frees Structure. *Ekosistemy*, 26, 79–83 (in Russ.).
11. Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al. (2015). *Optics of atmosphere and ocean*. 28(3), 246 (in Russ.).

Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах

Е. В. Гусева^{1✉}, Е. В. Фесик²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.03.2022 г.; после доработки: 24.04.2022 г.; принята в печать: 28.04.2022 г.

Аннотация – Представлены результаты модельных исследований по сравнительной оценке влияния 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 на состав продуктов их взаимодействия с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах. Установлено, что выделение продуктов и их состав определяется свойствами органической среды, такими как диэлектрическая проницаемость, полярность и устойчивость к кислотам; немаловажное значение имеет конформационная гибкость краун-эфиров. Исследование закономерностей влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в органических апротонных средах на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде ацидокомплексов платины открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь платины в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Ключевые слова: краун-эфиры, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, аквагексахлороплатинат водорода, взаимодействие, комплексные соединения, органические апротонные растворители, выделение, термодинамически стабильные продукты.

Utilization and biodegradation of wastes

Comparative evaluation of the composition of the products of the interaction of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media

Elena V. Guseva^{1✉}, Elena V. Fesik²

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: March 18; 2022; Revised: April 24, 2022; Accepted: April 28, 2022

Abstract – The results of model studies on the comparative evaluation of the effect of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 on the composition of the products of their interaction with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media are presented. It has been established that the release of products and their composition is determined by the properties of the organic medium, such as dielectric constant, polarity, and resistance to acids; the conformational flexibility of crown ethers is of no small importance. The study of the regularities of the influence of macroheterocycles 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 in organic aprotic media on the release of thermodynamically stable products into the solid phase in the form of platinum acid complexes opens up broad prospects for controlling the processes of minimizing platinum losses in the waste of the chemical industry associated with compounds involved in catalysis and carried out in non-aqueous organic media.

Keywords: crown ethers, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, hydrogen aquahexachloroplatinate, interaction, complex compounds, organic aprotic solvents, isolation, thermodynamically stable products.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства металлов платиновой группы (МПГ) делают их практически незаменимыми для решения многих задач в разных сферах народного хозяйства. Поэтому потребление МПГ постоянно растёт. Текущий спрос на отдельные металлы при непрерывном росте общего потребления МПГ изменяется, однако основной спрос приходится на платину и палладий [1–2].

По данным фонда Johnson Matthey [3] периодически наблюдается дефицит МПГ. Связывается это с неизменным объемом первичного предложения при ограниченном росте утилизации металлов. Так, к значительному снижению предложений по палладию и платине привело закрытие шахт в ЮАР и Северной Америке, а также снижение сбора ломов МПГ. Кроме того, при переработке руд цветных металлов извлечение МПГ далеко неполное, и значительная их часть теряется с отходами производства. Поэтому в качестве дополнительных сырьевых источников могут рассматриваться отходы горнодобывающих и перерабатывающих производств [4–5]. Обширный рынок вторичного сырья составляют отходы химической промышленности, связанные с соединениями, участвующими в катализе органических процессов, иногда проводимых в неводных средах.

Для извлечения МПГ в основном используются методы осаждения. Это сопровождается образованием промежуточных продуктов и неизбежно ведет к потерям. Использование соединений, селективно извлекающих МПГ, является перспективным. К подобным соединениям относятся краун-соединения [6], показывающие широкие практические возможности [7].

Наиболее доступными являются краун-эфиры, в частности, 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 (рис. 1а–1б, см. ниже), синтез которых впервые осуществлен в 1963–1967 гг. С. J. Pedersen [8].

Научной основой селективного извлечения платиновых металлов из объектов сложного состава является их комплексообразование с краун-эфирами. Следует отметить, что в большинстве работ исследуются солянокислые водно-органические системы, например, в [9].

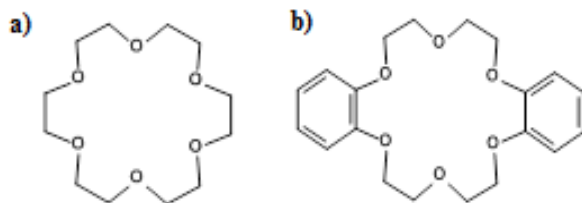


Рис. 1. Структурные формулы краун-эфиров: а) 18-краун-6; б) дибензо-18-краун-6.

Fig. 1. Structural formulas crown ethers: a) 18-crown-6; b) dibenzo-18-crown-6.

Поэтому *цель исследования* состояла в том, чтобы провести сравнительную оценку влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 на выход и состав продуктов их взаимодействия с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ в органических средах (ацетонитрил MeCN , дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, хлороформ CHCl_3). Данные растворители выбраны в качестве модельных для проведения исследований вследствие их различий по значениям диэлектрической проницаемости (ϵ_r), полярности и разной устойчивостью к кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовались следующие соединения.

1). 18-краун-6 (соединение 1) – прозрачные кристаллы (ACS reagent, Sigma-Aldrich либо ч. д. а., РФ). Элементный состав $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$; температура плавления $38\text{--}39^\circ\text{C}$. Соединение 1 перед использованием сушили над P_2O_5 при температуре кипения CH_2Cl_2 (40°C) в пистолете Фишера и цеолитами в вакуумном эксикаторе. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2922, 2854, 2726 (CH_2); 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1352, 1316 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, **1120п**, 1092 [(COC) $_{\text{as}}$, (CC) $_{\text{CR}}$]; 993, 968, 945 [(COC) $_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC) $_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 550, 464 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$].

2). Дибензо-18-краун-6 (соединение 2) – белые ватоподобные гранулы (ACS reagent, Sigma-Aldrich либо ч. д. а. РФ). Элементный состав $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$; температура плавления $163\text{--}164^\circ\text{C}$. Соединение 2 перед использованием сушили цеолитами. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3062 (CH) $_{\text{AR}}$; 2922, 2856, 2726 (CH_2); 1596, 1510, 1490 (CC) $_{\text{AR}}$; 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1342, 1332 $\omega(\text{CH}_2)$; 1292, 1258, 1232 [$\tau(\text{CH}_2)$, (PhOC) $_{\text{s}}$, (PhOC) $_{\text{as}}$]; 1170, **1132**, 1124, 1080, 1062, 1046, 1042, 1026 [$\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$, (COC) $_{\text{as}}$, (CC) $_{\text{CR}}$ + $\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$]; 996, 932, 916 [(COC) $_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC) $_{\text{CR}}$]; 900, 894, 860, 852, 842, 820, 812, 778 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 750, 740, 728 $\delta(\text{CH})^{\text{HHL}}_{\text{AR}}$; 606, 596, 558, 496 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$].

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (соединение 3) – высокодисперсный светло-оранжевый порошок, полученный из $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красно-оранжевые расплывающиеся кристаллы, ACS reagent, Sigma-Aldrich,) непосредственно перед употреблением

следующим образом. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выдерживали над концентрированной H_2SO_4 в течение 3 ч, далее нагревали в муфельной печи при 60°C около 60 ч, затем сушили над P_2O_5 при температуре кипения CH_2Cl_2 (40°C) в пистолете Фишера и цеолитами в вакуумном эксикаторе. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 350–310 (Pt–Cl). Электронный спектр поглощения (MeOH, λ , нм): 225, 250, 352, 434, 454, 526 {перенос заряда металл-лиганд ПЗМЛ, (d–d) переход}.

Растворители (MeCN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3 , бензол C_6H_6) очищали и обезвоживали однократно либо двукратно по стандартным методикам [10] непосредственно перед употреблением. Подготовительные операции и синтез проводили в атмосфере сухого аргона или азота с использованием техники Шленка.

Протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждали с помощью ТСХ и по температурам плавления продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластине Silufol-UV-254, проявляя с помощью УФ облучения (254 нм). Использовалась колоночная хроматография: в качестве неподвижной фазы силикагель (диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å, марка Lancaster).

Химический анализ на содержание углерода, водорода, азота выполняли на автоматическом CHNS–O анализаторе EA 1108 (Carlo Erba, Италия); хлора – микроаналитическим методом [11]; платины – рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СУР–02 РЕНОМ Ф1 (НТЦ Экспертцентр, Россия) либо на масс-спектрометре Elan–9000. Температуры плавления/ разложения определяли на микронагревательном столике Кофлера, затем уточняли с помощью данных дериватографии (ТГ/ДТА/ДТГ).

Термическую устойчивость, тепловые эффекты и индивидуальность синтезированных соединений оценивали на дериватографе Q–1500D системы Paulik-Paulik-Erdey в интервале температур 20–500 $^\circ\text{C}$ (платиновые тигли, масса навески 50–60 мг, скорость подъема температуры 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ в аргоне).

Для определения ионной проводимости измеряли электропроводность растворов в соответствующих растворителях на кондуктометре LM–301 (HYDROMAT, Германия, стандартная ячейка LM 3000).

Регистрацию ИК-спектров производили в области 4000–150 cm^{-1} на Фурье-спектрометре инфракрасном EQUINOX 55 («Bruker Corporation», США), а также на спектрофотометрах Perkin Elmer 16 PC FT IR (область 4000–400 cm^{-1}) и Specord M–80 (область 500–100 cm^{-1} , Carl Zeisse, Германия) при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали осушенное вазелиновое масло и бромид калия.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Bruker, Германия) или Тесла-567А (рабочая частота 100 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, в CDCl_3 , $\text{MeOH}-d_6$ в зависимости от растворимости изучаемых комплексов; внутренний стандарт – тетраметилсилан ТМС. Значения химических сдвигов (δ) приведены в миллионных долях (м.д.).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в УФ- и видимой области регистрировали на спектрофотометрах СФ-16 (ЛОМО,

Россия), Specol-10 (Carl Zeisse, Германия), на двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония) для растворов соединений в зависимости от их растворимости. Раствор сравнения – используемый для раствора растворитель; длина оптического пути 10 мм; концентрация растворенных веществ $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ранее в [12] описаны продукты взаимодействия соединений **1** и **2** с обезвоженной H_2PtCl_6 , выделенные в аналогичных средах. Состав соединений **4–8**, полученных с помощью соединения **3** ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$) и представленных ниже, практически не отличается от полученных ранее в [12].

Синтез $[2(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 4(18\text{CR6}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{NH}_3) \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 4). Соединение **3** (0,25 г или 0,61 ммоль) нагрели в колбе (60°C , 30 мин, вакуум), которую затем заполнили аргоном, добавили соединение **1** (0,168 г или 0,64 ммоль) и 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования вещества ($\sim 1,5$ ч). После декантации в горячем состоянии от растворителя промыли MeCN и C_6H_6 . Сушили над активированным Al_2O_3 в вакууме до постоянной массы. Соединение **4**: цвет оранжевый, выход 0,7 г (60%), плавится с разложением при 174°C . Элементный анализ $\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Pt}_2$. Найдено, %: С 30,25, Н 5,97, Cl 18,60, N 1,47, Pt 20,43. Вычислено, %: С 30,17, Н 5,87, Cl 18,60, N 1,47, Pt 20,43. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,82 (м, 24Н, OCH_2); 3,93–3,99 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,01–4,03 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,15–4,19 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,61–5,32 (2д уш, 4Н, H_2O); 10,73–10,78 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3190 (H_3O^+); 2932 (CH_2); 2388–1920 водородные связи; 1700, 1508 $\delta(\text{H}_3\text{O})^+$; 1652, 1520 [$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$]; 1642, 1636 $\delta(\text{HOH})$; 1456, 1396 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1362, 1352, 1324 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, **1120п**, 1092 [$(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 992, 948 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 601, 484 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 320 (Pt–Cl), 248 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[2(18\text{CR6}) \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) \cdot \{\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\}^{2+} \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 5). Синтез проводился аналогично синтезу **4**, но в качестве растворителя использовался $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, в котором соединение **1** предварительно растворяли. Соединение **5**: цвет желтый, выход 0,79 г (36%), температура плавления 80°C , температура разложения 161°C . Элементный состав $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{Cl}_{14}\text{O}_{18}\text{Pt}_3$. Найдено, %: С 19,95, Н 3,94, Cl 27,67, Pt 33,00. Вычислено, %: С 19,98, Н 3,99, Cl 27,58, Pt 32,46. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,82 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 3,93–3,99 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,67–5,39 (м уш, 12Н, H_2O). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3300 (H_2O); 2920, 2880, 2856 (CH_2); 2176–1760 водородные связи; 1580 $\delta(\text{HOH})$; 1496 ($\text{C}=\text{C}$); 1456, 1404 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1328, 1352, 1324 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, 1128, **1100п**, 1096, 1024, 1012 [$(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 988, 960 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 608, 480 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 500, 428 [$\text{Pt}^{\text{II}}-\text{C}_2\text{H}_4$] + $\delta(\text{CCl})$; 326 ($\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}$); 248 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[2(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 4(18\text{CR6}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 6). Синтез проводился аналогично синтезу **4**, но в качестве растворителя использовали CH_3Cl . Соединение **6**: цвет оранжевый, выход 0,75 г (60%), температура

плавления 51°C, температура разложения 130°C. Элементный состав $C_{49}H_{111}Cl_{13}O_{30}Pt_2$. Найдено, %: С 28,91, Н 6,24, Cl 20,98, Pt 19,21. Вычислено, %: С 28,95, Н 5,47, Cl 22,73, Pt 19,21. Спектр ЯМР¹H ($CDCl_3$, эталон ТМС, δ , м.д.): 3,72–3,79 (м, 24Н, $-OCH_2$); 3,95–3,99 (м, 24Н, $-OCH_2$); 4,11–4,19 (м, 24Н, $-OCH_2$); 4,23–4,29 (м, 24Н, $-OCH_2$); 4,62–5,31 (4д уш, 8Н, H_2O); 10,71–10,79 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3400 (H_2O); 3190 (H_3O^+); 2920 (CH_2); 1896 водородные связи; 1536 $\delta(H_3O^+)$; 1560 $\delta(ОН)$; 1456, 1404 $\delta(CH_2)$; 1376 $\omega(CH_2)$; **1088п** [(COC)_{as}, (CC)_{CR}]; 988, 956 [(COC)_s + $\rho(CH_2)$ + (CC)_{CR}]; 896, 867, 840 [пульс. краун-кольца, $\rho(CH_2)$ + (CO)]; 467 [$\delta(COC)$, $\delta(CCO)$]; 395 $\delta(CCl)$; 324 (Pt–Cl); 239 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[2(H_3O)^+ \cdot 4(DB18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3) \cdot (Pt_2Cl_{10})^{2-}]$ (продукт 7).

Соединения **3** (0,25 г или 0,61ммоль) и **2** (0,22 г или 0,61 ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C в течении 30 мин, колбу заполнили сухим аргонном и добавили 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования осадка (~1 ч), который промыли смесью $MeNO_2 + C_6H_6$. Сушили в вакууме до постоянной массы над Al_2O_3 . Соединение **7**: цвет желтый, выход 0,19 г (22%), плавится с разложением при 178°C. Элементный состав $C_{80}H_{112}Cl_{10}N_2O_{28}Pt_2$. Найдено, %: С 41,93, Н 4,88, Cl 15,26, N 1,20, Pt 17,00. Вычислено, %: С 41,86, Н 4,88, Cl 15,48, N 1,22, Pt 17,00. Спектр ЯМР¹H ($DMSO-d_6$, эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,79 (м, 8Н, $-OCH_2$); 3,82–3,84 (м, 8Н, $-OCH_2$); 3,92–3,94 (м, 8Н, $-OCH_2$); 3,97–3,99 (м, 8Н, $-OCH_2$); 4,05–4,09 (м, 8Н, $-OCH_2$); 4,11–4,13 (м, 8Н, $-OCH_2$); 4,17–4,23 (м, 8Н, $-OCH_2$); 4,25–4,30 (м, 8Н, $-OCH_2$); 6,98–7,11 4д, 7,19–7,23 4д, 7,25–7,29 4д, 7,38–7,43 4д (24Н, ArH); 4,61–5,32 (2д уш, 4Н, H_2O); 10,73–10,78 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2392 (CH_2); 2340–2376 водородные связи; 2112, 1672, 1536 [$(H_3O)^+$, $\delta(H_3O)^+$]; 1672, 1540 [$\delta_{as}(NH_3)$, $\delta_s(NH_3)$]; 1648 $\delta(ОН)$; 1594, 1504, 1484 (CC)_{AR}; 1452, 1428, 1400 $\delta(CH_2)$; 1390, 1376, 1360, 1356, 1340, 1320, 1304 $\omega(CH_2)$; 1254, 1224, 1208 [$\tau(CH_2)$, (PhOC)_s, (PhOC)_{as}]; 1172, **1124**, 1098, 1084, 1072, 1058 [$\delta(CCH)_{AR}$, (COC)_{as}, (CC)_{CR} + $\delta(CCH)_{AR}$]; 980, 952 [(COC)_s + $\rho(CH_2)$ + (CC)_{CR}]; 870, 836, 830, 820, 798 [пульс. краун-кольца, $\rho(CH_2)$ + (CO)]; 782, 762, 742 $\delta(CH)^{HPP}_{AR}$; 660 (Pt–аромат. кольцо); 602, 577, 515 [$\delta(COC)$, $\delta(CCO)$]; 333 (Pt–Cl), 262 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[(DB18CR6) \cdot 6(H_2O) \cdot \{Pt(C_2H_4)\}^{2+} \cdot (Pt_2Cl_{10})^{2-}]$ (продукт 8).

Колбу с соединением **3** (0,25 г или 0,61ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C (30 мин), заполнили сухим аргонном и добавили раствор **2** (0,22 г или 0,61ммоль) в 10 мл $C_2H_2Cl_2$. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и кристаллизации вещества (1 ч). Продукт быстро промыли смесью $C_2H_2Cl_2 + C_6H_6$, затем сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение **8**: цвет зеленый, выход 0,71 г (51%), плавится с разложением при 180°C. Элементный состав $C_{22}H_{40}Cl_{10}O_{12}Pt_3$. Найдено, %: С 18,19, Н 2,65, Cl 24,18, Pt 40,00. Вычислено, %: С 18,38, Н 2,79, Cl 24,72, Pt 40,74. Спектр ЯМР¹H ($DMSO-d_6$, эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,79 (м, 8Н, $-OCH_2$); 3,82–3,84 (м, 8Н, $-OCH_2$); 6,93 д, 7,12 д, 7,26 д, 7,38 д (8Н, ArH); 4,60–5,35 (м уш., 12Н, H_2O). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2928

(CH₂); 2292–23392 водородные связи; 1500 (C=C); 1648 δ (НОН); 1504, 1492 (CC)_{AR}; 1456, 1416 δ (CH₂); 1376, 1336 ω (CH₂); 1252, 1224, 1208 [τ (CH₂), (PhOC)_s, (PhOC)_{as}]; 1168, **1128** [δ (CCH)_{AR}, (COC)_{as}, (CC)_{CR} + δ (CCH)_{AR}]; 988, 952 [(COC)_s + ρ (CH₂) + (CC)_{CR}]; 872 [пульс. краун-кольца, ρ (CH₂) + (CO)]; 784, 764, 744 δ (CH)^{нпл}_{AR}; 660 (Pt^{IV}–аромат. кольцо); 602, 577, 515 [δ (COC), δ (CCO)]; 332 (Pt^{IV}–Cl); 254 (Pt– μ –Cl); 486 [Pt^{II}–C₂H₄]+ δ (CCl).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты **4–8**, образующиеся при взаимодействии **1** или **2** с **3** представляют устойчивые мелкодисперсные порошки, имеющие ионную природу, на, что указывают измерения электропроводности их растворов в MeCN, находящиеся в пределах (89–90) 10^{–6} S·см^{–1} по сравнению с чистым MeCN – 3,0 10^{–6} S·см^{–1}. Образование **4–8** в реакциях является стабильным, наблюдается при умеренной температуре и при температурах, близких к температурам кипения растворителей. Изменение мольного соотношения исходных веществ (**1**: **3** или **2**: **3**) в пределах от 1:1, 1:2, 2:1 практически не влияет на состав продуктов, а лишь на их выход. Подробный анализ данных по выходу продуктов реакции в зависимости от значений ϵ_r растворителей [13] и строения краун-эфиров показал ряд закономерностей (табл. 1).

Таблица 1. Данные по выходу (%) продуктов **4–8** в MeCN, C₂H₄Cl₂ и CHCl₃ в зависимости от ϵ_r растворителей

Table 1. Data on the yield (%) of products 4-8 in MeCN, C₂H₄Cl₂ и CHCl₃ depending on the ϵ_r of the solvents

Растворитель	MeCN; $\epsilon_r=36,02$	C ₂ H ₄ Cl ₂ ; $\epsilon_r=10,36$	CHCl ₃ ; $\epsilon_r=4,72$
	Выход, %		
Продукты с соединением 1	4 – 70%	5 – 36%	6 – 60%
Продукты с соединением 2	7 – 71%	8 – 22%	6a – 0%

В MeCN продукты **4** и **7** образуются с высокими выходами (~ 70%) в реакциях **3** с **1** и **3** с **2**. В C₂H₄Cl₂ выход основного продукта низкий, как в реакциях **3** с **1** (продукт **5**), так и **3** с **2** (продукт **8**): соответственно 36% и 22%. Интересным фактом является образование продукта **6** и его высокий выход (60%) в CHCl₃ в реакциях **1** с **3**. Однако реакция между **2** и **3** в CHCl₃ не приводит к образованию продукта, где бы обнаруживались молекулы краун-эфира, на, что указывают, например, данные дериватографии (рис. 2, см. ниже) и инфракрасной спектроскопии (рис. 3, см. ниже).

Продукт реакции представляет собой сложную смесь веществ, где молекулы краун-эфира отсутствуют. Так, в ИК-спектре в области 1200-500 см^{–1}, где обычно проявляются валентные и деформационные колебания этиленгликолевых звеньев краун-эфиров [14–17], наблюдается практически их отсутствие. Одной из основных причин, по-видимому, является расщепление молекул краун-эфира под действием кислотного соединения **3**. Сочетание таких факторов, как низкая сольватирующая способность CHCl₃ и конформационная

жесткость **2** не позволяет застабилизировать часть молекул **2**, что ведет к их полному разрушению.

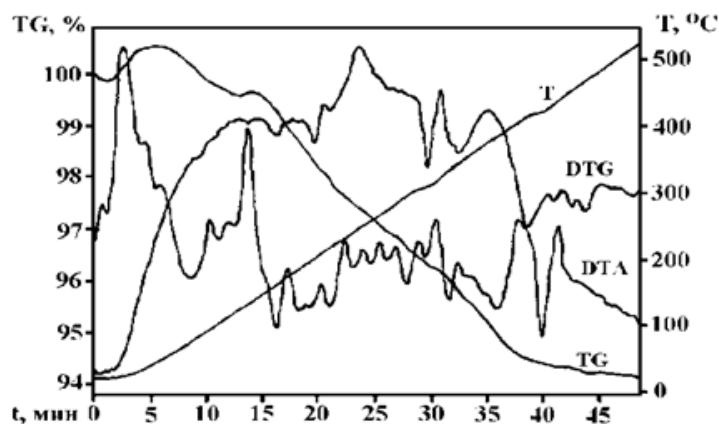


Рис. 2. Дериватограмма сложной смеси продуктов, полученной при проведении реакции в CHCl_3 между **2** и **3**.

Fig. 2. Derivatogram of a complex mixture of products obtained by carrying out the reaction in CHCl_3 between compounds **2** and **3**.



Рис. 3. ИК спектр сложной смеси продуктов, полученной при проведении реакции в CHCl_3 между **2** и **3**.

Fig. 3. IR spectrum of a complex mixture of products obtained by carrying out the reaction in CHCl_3 between compounds **2** and **3**.

Очевидно, при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей в реакциях **1** с **3** или **2** с **3** на ход процесса оказывает влияние их химические свойства. В частности, известна [18] способность алкилхлоридов в присутствии катализаторов (хлоридов металлов или минеральных кислот) участвовать в электрофильном замещении атомов водорода в бензольном кольце на алкильные группы (*реакция Фриделя-Крафтса*), что необходимо учитывать в реакциях с **2** при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей. На

данные факты указывает и анализ зависимости выхода продуктов реакции от ϵ_r растворителей, представленный ранее в таблице 1. Для продуктов **4–6**, выделенных в реакциях **1** с **3** сольватирующая способность растворителя не является определяющей. Поэтому на выход влияет конформационная подвижность **1**. Для продуктов **7–8**, выделенных в реакциях **2** с **3** высокая сольватирующая способность растворителей способствует высокому выходу (табл. 1), что ярко отражается на диаграммах зависимости выхода продуктов от ϵ_r (рис. 4).

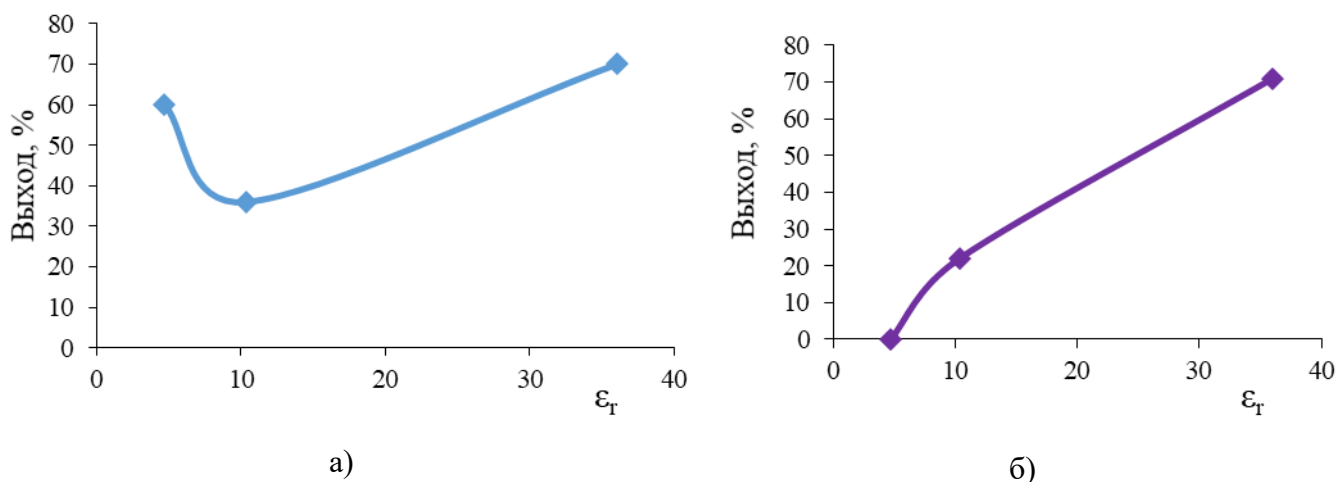


Рис. 4. Зависимость **выход** = $f(\epsilon_r)$ для **4–6** (а) и **7–8** (б) в MeCN, C₂H₄Cl₂, CHCl₃

Fig. 4. Dependence **yield** = $f(\epsilon_r)$ for **4–6** (a) and **7–8** (b) in MeCN, C₂H₄Cl₂, CHCl₃

Детальная информация о строении соединений **4–8** получена при изучении методами ЯМР¹H-, ИК- и электронной спектроскопии.

ЯМР¹H-спектроскопия

Исследование спектров ЯМР¹H продуктов показало (см. эксп. часть), что кроме сигналов протонов метиленовых и арильных групп звеньев краун-эфиров наблюдаются сигналы протонов групп H₃O⁺ и/или H₂O, подтверждающие образование комплексов краун-эфиров этими частицами [19–27]. Однако стоит указать на возможность пересольватации соединений при использовании данного метода, поскольку все продукты являются супрамолекулярными ассоциатами. Это не дает возможности четко определить группы, входящие в состав продуктов в виде межкристаллитных с помощью данного метода.

ИК-спектроскопия

Одним из основных методов, используемых при изучении строения молекул, содержащих этиленгликолевые звенья, является ИК-спектроскопия. Отнесение экспериментально найденных частот в краун-эфирах обычно проводят на основе данных теоретического анализа нормальных колебаний полиэтиленгликоля [17]. Характерные для этиленгликолевых звеньев колебательные частоты для большинства краун-эфиров и их бензопроизводных проявляются преимущественно в одних и тех же областях, изменяется обычно характер спектров [14–16, 19–26, 28].

Колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от его конформации [29–30]. Высокой конформационной чувствительностью в краун-эфирах обладают колебания в областях 1200–800 и 600–500 см^{-1} . Не подверженными влиянию комплексообразования и фазового состояния являются колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $[\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ и $[\delta(\text{CCO}), \delta(\text{COC})]$ [16, 17, 28, 29]. Однако волновые числа этих колебаний существенно зависят от вида конформаций, реализующихся в этиленгликолевых звеньях, изменяясь в широких пределах в зависимости от величины торсионных углов. Высокой конформационной чувствительностью обладают колебания в области 750–1000 см^{-1} [14, 15].

Исследование ИК–спектров соединений 4–8

В экспериментальной части представлены данные по ИК–спектрам соединений **4–6** в областях 4000–400 см^{-1} и 500–200 см^{-1} . Сопоставление ИК–спектров **4–6** со спектрами **1** показывает, что характер полос поглощения в области внутрилигандных колебаний заметно меняется. В **1** частотам $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ соответствует расщепленный синглет ($\sim 1132, 1050, 1030, 1008 \text{ см}^{-1}$) с максимумом $\sim 1108 \text{ см}^{-1}$. В **4** – это интенсивный широкий дублет ($1140, 1092 \text{ см}^{-1}$) с небольшим перегибом (1120 см^{-1}); в **5** максимум колебаний, в которые вносят вклад $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ смещается до 1100 см^{-1} , площадь полосы поглощения увеличивается и перераспределяется характер расщепления ($\sim 1140, 1128, 1096, 1024, 1012 \text{ см}^{-1}$). В **6** частоты $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ носят более сглаженный характер, чем в **5** и имеют максимум при 1088 см^{-1} . Поскольку в **4** и **5** $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ смещается на 12 и 8 см^{-1} , а в **6** на 20 см^{-1} , то в последнем комплексе связь гостя с донорными атомами кислорода более сильная.

Учитывая значения частот $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ в **4–6**, **1** и корреляции «спектр–структура» [29–30] можно указать, что наблюдаемые изменения связаны с перестройкой этиленгликолевых звеньев и комплексообразованием. Однако, судя по количеству реализуемых полос поглощения в **4** и **6**, структура **1** в этих комплексах не близка симметричной, что связано с реализацией разных конформаций. В **5**, по-видимому, реализуются в большинстве этиленгликолевых звеньях TGT-конформации.

В области ИК-спектра 900–800 см^{-1} для комплексов краун-эфиров наблюдается зависимость волновых чисел от состава, природы катиона и типа аниона [14]. В **1** в этой области находится несимметричный триплет $[\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})] \sim 893, 867, 840 \text{ см}^{-1}$. В соединениях **4–6** характер полос поглощения этих колебаний резко меняется и различается между собой, что подтверждает конформационную перестройку этиленгликолевых звеньев макроцикла **1** при комплексообразовании; разные значения основных колебательных частот указывают на различный конформационный состав этиленгликолевых звеньев в образуемых комплексах и, следовательно, косвенно на состав.

В **4** частоты $[\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})]$ проявляются в виде двух интенсивных дублетов $\sim 992, 948 \text{ см}^{-1}$ и $858, 816 \text{ см}^{-1}$. В **5** в этой области

наблюдаются интенсивная полоса поглощения $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ с незначительным перегибом $\sim 988 \text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения $\sim 816 \text{ см}^{-1}$ с небольшим расщеплением $\sim 852 \text{ см}^{-1}$. В **6** частоты [$\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}$, $\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})$] проявляются в виде интенсивного поглощения с максимумами при $\sim 956, 988 \text{ см}^{-1}$ и триплетной полосы $896, 867, 840 \text{ см}^{-1}$ с максимальной средней компонентой.

В соединении **3** присутствуют гидратированные протоны и комплексный анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Комплексы краун-эфиров, в которых гидратированные протоны или вода связаны непосредственно с краун-кольцом, достаточно широко освещены и исследованы разными методами [19–26].

Согласно этим данным можно утверждать, что в соединениях **5** и **6** широкая полоса поглощения с максимумом $\nu(\text{H}_2\text{O}) \sim 3300$ и 3400 см^{-1} , а также острый пик $\delta(\text{HOH}) \sim 1580$ и 1560 см^{-1} соответственно относятся к координационно-связанной воде.

В **6** деформационные колебания двух молекул воды проявляются при $\sim 1642, 1636 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, в соединении **6** атомы водорода молекул воды, входящих в состав первой координационной сферы, образуют водородные связи с некоторыми эфирными атомами кислорода макроциклов.

В ИК-спектре соединений **4, 6** фиксируются частоты, характерные для деформационных и валентных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в областях (см^{-1}): $1175\text{--}1050, 1570\text{--}1508, 1700\text{--}1670$ (с), $3100\text{--}3190$ (ш). Полосу симметричных деформационных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в области $1175\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ выделить трудно, потому что на означенные колебания накладываются сложные валентные и деформационные колебания связей C–C, C–O и деформация углов звеньев $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

Появление молекул аммиака в составе **4** объясняется процессами взаимодействия MeCN с продуктами частичной деструкции макроцикла под действием кислотного соединения **3**. Эффект координации и образования водородных связей молекулами аммиака проявляется в сдвиге полос деформационных колебаний в область более высоких частот. В свободном аммиаке они имеют значение: $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) \sim 1628, \delta_{\text{s}}(\text{NH}_3) \sim 950 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре соединения **4** обнаруживаются $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) \sim 1652 \text{ см}^{-1}; \delta_{\text{s}}(\text{NH}_3) \sim 1520 \text{ см}^{-1}$ [31]. Однако наличие кислотного соединения позволяет полагать, что большая часть из молекул аммиака находится в протонированной форме. Очевидно, в состав комплекса входят как молекулы аммиака, так и аммиак в протонированной форме, поэтому между этими формами существует равновесие, как и между ионами аммония и гидроксония.

В ИК-спектре соединения **4** в области, где находятся деформационные и валентные колебания частиц $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекул воды и аммиака, наблюдаются три группы широких полос в интервалах $1800\text{--}1600 \text{ см}^{-1}, 2400\text{--}1900 \text{ см}^{-1}, 2800\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$. Данный факт указывает на присутствие водородных связей, которые, очевидно, образуют частицы $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекулы воды и аммиака с эфирной системой атомов кислорода краун-эфирного цикла [31–33].

Для бензосодержащего краун-эфира – соединения **2** в колебания $\nu_{as}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ вносит вклад также частоты $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$. Суммарно они представлены интенсивной слабо расщепленной полосой поглощения ($\sim 1170, 1124 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при 1132 см^{-1} , а также тремя синглетами $\sim 1080, 1062, 1026 \text{ см}^{-1}$ и средней интенсивности дублетом $\sim 1042, 1046 \text{ см}^{-1}$. В области $1300\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре **2** наблюдается интенсивный дублет, который связан с валентными колебаниями звеньев $[\nu_s(\text{PhOC})]$ и $[\nu_{as}(\text{PhOC})]$ с участием анизольных атомов кислорода [14–15].

В соединении **7** колебаниям $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}, \nu_{as}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$ соответствует среднеинтенсивный триплет с максимумами $\sim 1124, 1084, 1058 \text{ см}^{-1}$ и небольшими расщеплениями $\sim 1172, 1098, 1072 \text{ см}^{-1}$; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – синглетная полоса $\sim 952 \text{ см}^{-1}$ с небольшим перегибом $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

В соединения **8** колебаниям $\nu_{as}(\text{COC})$ соответствует малоинтенсивная полоса поглощения $\sim 1128 \text{ см}^{-1}$; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – полоса поглощения $\sim 952 \text{ см}^{-1}$ с незначительным расщеплением высокочастотной компоненты $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

В соединениях **7–8** наблюдается небольшой низкочастотный сдвиг колебаний $\nu_{as}(\text{COC})$ на 8 и 4 см^{-1} соответственно по сравнению с достаточно большим низкочастотным сдвигом колебаний $\nu_s(\text{PhOC})$ и $\nu_{as}(\text{PhOC})$ на 32 и 24 см^{-1} соответственно. Это указывает на значительное взаимодействие молекул гостя, заключенного в полость макроцикла, с анизольными атомами кислорода соединения **2**, чем с кислородом этиленгликолевых звеньев.

ИК-спектры комплексов **7–8** в области $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ достаточно индивидуальны (см. эксп. часть). Таким образом, наблюдаемые изменения указывают на эффект координации, а различия в характере спектров на неодинаковый состав и структуру.

Процессы превращения растворителей при взаимодействии **3** с **1** и **2** близкие или аналогичные. Поэтому составы **4** и **7**, **5** и **8** близки.

Анионная часть продуктов **4–8** представлена хлорокомплексами Pt (IV). О присутствии хлоридных комплексов платины свидетельствуют частоты, принадлежность которых выявляется при сравнительном рассмотрении ИК-спектров в области ниже 600 см^{-1} исходных соединений **1–3** и комплексов **4–8**. Высокая интенсивность валентных колебаний связей Pt–Cl указывает на внешнесферный характер всех образуемых хлорокомплексов платины [22, 31, 34]. Присутствие частиц Pt (II) с молекулами C_2H_4 связано с процессами окислительно-восстановительного характера в результате расщепления части молекул полиэфира [35].

Электронная спектроскопия

Для подтверждения ионного состояния платины в комплексах **4–8** сняты электронные спектры поглощения (ЭСП) в интервале $300\text{--}700 \text{ нм}$ в разных растворителях (DMSO, CHCl_3 или CH_2Cl_2). Сравнительные исследования ЭСП показывают [36], что каждый из продуктов имеет полосы поглощения,

соответствующие электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических хлоридных комплексов Pt (IV): λ , нм (ϵ) — 483–490 (27), 465–475 (32); 370–378 (220), 353–350 (294). ЭСП комплексов **5** и **8** содержат также слабые полосы поглощения, соответствующие электронным переходам сильно восстановленной системы Pt (II) в области $\lambda = 300$ –310 нм, 346–353 нм.

Дериватографические исследования

Анализ зависимостей ТГ/ДТГ/ДТА соединений **4–8** (табл. 2–3) показал, что общей особенностью для всех выделенных продуктов является многостадийность процессов термоллиза, о чем свидетельствуют по несколько пиков на кривых ДТА, указывающие на сложный состав.

Сопоставление температур плавления соединений **1** (39–40°C) и **4** (174°C) показывает, что до точки плавления на дериватограммах не наблюдается пиков, отвечающих значительным потерям массы и тепловым эффектам (табл. 2). Основная потеря массы приходится на интервал 110–206°C. После точки плавления (174°C) повышение температуры на ~3–5°C влечет резкую потерю массы, связанную с полным разложением (найденно ~ 55,30%, вычислено 55,31%) и включает процессы термоокислительной деструкции краун-эфира, окисление и удаление легколетучих компонентов (NH_3 , H_2O , H_3O^+). Если учесть, что связывание соединения **1** с H_3O^+ происходит в большей степени с помощью водородных связей, то можно утверждать, что катионную часть продукта составляет комплекс соединения **1** с ионами гидроксония, а также аммония, учитывая возможность протонирования молекул NH_3 .

Таблица 2. Исследования фазовых переходов в соединениях **4–6**

Table 2. Studies of phase transitions in compound **4–6**

Соединение 4				Соединение 5			
Интервал, °C	Пик ДТА,°C	Потеря массы		Интервал, °C	Пик ДТА,°C	Потеря массы	
		ТГ-кр.	Расчет			ТГ-кривая	Расчет
0–110	-	55,30	Σ55,31	0–107	80 (эндо)	1,50	1,55
110–206	174 (эндо)	15,65	Σ24,24	107–203	161 (эндо)	54,30	54,16
206–297	275 (экзо)	3,50		203–256	244 (экзо)	5,2	Σ11,90
297–379	-	3,90		256–355	-	2,90	
379–433	412 (экзо)	1,20		355–423	390 (экзо)	2,70	
433–562	-	-		423–581	-	1,00	
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ79,55	Σ79,55	Продукт термоллиза: Pt ₃		Σ67,7	Σ67,61
Соединение 6							
Интервал, °C		Пик ДТА,°C				Потеря массы	
						ТГ-кривая	Расчет
0–77		51 (эндо)				6,40	5,89
77–169		130 (эндо)				53,90	53,87
169–257		242 (экзо)				15,00	21,03
257–317		-				2,30	
317–420		380 (экзо)				5,30	
420–567		-				-	
Продукт термоллиза: Pt ₂						Σ82,90	Σ80,79

Сопоставление температуры плавления соединений **1** (39–40°C) и эндопиков на кривых ДТА соединений **5** (80°C, 161°C), **6** (51°C, 130°C) свидетельствует (табл. 2), что в области до ~100°C наблюдается незначительные потери массы. В соединении **5** потеря массы соответствует элиминированию координированной молекулы C₂H₄ (эндопик при 80°C, найдено 1,50%, вычислено 1,55%); в соединении **6** – молекулы CHCl₃ (эндопик при 51°C, найдено 6,40%, вычислено 5,89%).

Основная потеря массы для **5** и **6** приходится соответственно на интервалы 107–203°C (найденно ~ 54,30%, вычислено 54,16%) и 77–169°C (найденно ~ 53,90%, вычислено 53,87%). Далее после эндопиков соответственно (161°C) и (130°C) при повышении температуры на 3–5°C наблюдается термоокислительная деструкция **1** и далее всех частиц, составляющих супрамолекулярный ансамбль. Поэтому можно утверждать, что соединения плавятся не в точке, а в интервале температур 80–161°C (**5**) и 51–130°C (**6**). Это свидетельствует в пользу сложного состава и позволяет охарактеризовать их как супрамолекулярные ансамбли.

Таблица 3. Исследования фазовых переходов в соединениях 7–8

Table 3. Studies of phase transitions in compound 7–8

Соединение 7				Соединение 8			
Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы		Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы	
		ТГ-кривая	Расчет			ТГ-кривая	Расчет
0–127	-	0,81	Σ31,43	0–156	-	9,51	Σ59,24
127–216	178 (эндо)	23,80		156–197	180 (эндо)	14,05	
216–310	-	6,83		197–258	-	11,05	
310–428	406 (экзо)	22,00	Σ31,43	258–323	-	6,50	
428–494	455 (экзо)	9,43		323–401	380 (экзо)	10,00	
494–538;	-	8,80	20,17	401–432	-	4,30	
538–637	-	11,37					
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ83,04	83,03	Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ60,40	

В 7–8 на характер зависимостей ТГ/ДТГ/ДТА накладывает отпечаток замещение в соединение **2** водорода бензольными группами. Процессы термоллиза 7–8 протекают с постепенной убылью массы, о чем свидетельствует по несколько пиков на кривой ДТГ, указывая на сложный состав соединений. Температуры плавления комплексов **7** (178°C) и **8** (180°C) незначительно превышают температуру плавления соединения **2** (163°C). Образование более стабильных частиц с соединением **2** затруднено вследствие жесткости его структуры.

Результаты дериватографических исследований являются подтверждением того, что состав продуктов реакции и их выход в исследованных растворителях укладывается в схему процесса, при которой происходит раскрытие части молекул краун-эфиров [37].

Это не удивительно, поскольку соединение **3** является кислотой. Запуск реакций кислотно-основного характера будет приводить к раскрытию части молекул краун-эфира и, следовательно, к появлению в системе хлористого водорода и дополнительных количеств воды помимо той, которая осталась в соединении **3** после выдерживания над концентрированной H_2SO_4 и сушки в муфельной печи при 60°C . А поскольку в ацидохлорокомплексе платина находится в высокой степени окисления – Pt(IV) и проявляет окислительные свойства, то все это запускает процессы окислительно-восстановительного характера.

Во-вторых, влияние растворителей на выходы продуктов показывает, что протекающие процессы будут оканчиваться стадией, которую можно назвать условно «экстракцией термодинамически стабильных продуктов». Тогда краун-эфиры, содержащие предорганизованные атомы кислорода, будут обуславливать способность как электростатического, так и водородного связывания. Меньшая по сравнению с природными ионофорами эффективность электростатических взаимодействий будет вести к увеличению доли водородного связывания в общей энергии связывания. Поэтому при наличии частиц кислотного типа будут связываться именно такие частицы.

Например, согласно данным элементного анализа и расчёту дериватографических кривых образование продукта **4** протекает, очевидно, по следующей схеме (рис. 5).

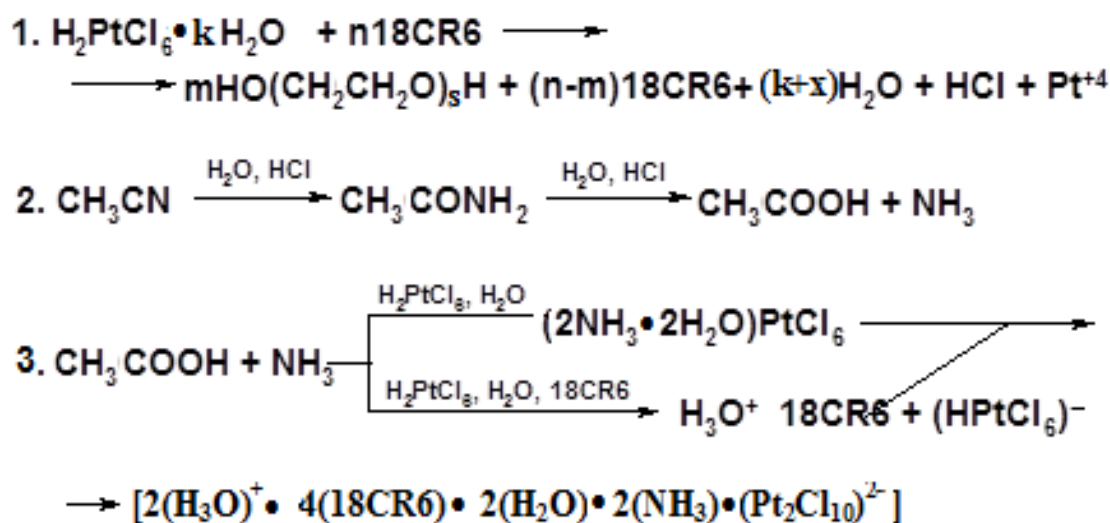


Рис. 5. Предполагаемая схема образования продукта **4**.

Fig. 5. Estimated scheme of product formation **4**.

В случае использования в реакции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ гидроксилсодержащие соединения, очевидно, образуются за счет раскрытия полиэфирного кольца (рис. 6)

Гидроксилсодержащие соединения далее очевидно превращаться в продукты, содержащие двойную связь. В этом случае возможны процессы восстановления $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)}$ под действием этих соединений.

В CHCl_3 последовательность реакций, приводящих к соединению **6**, аналогична образованию продукта **5**, но вследствие низкой ϵ_r CHCl_3 , очевидно, создаются условия ионизации молекул воды, вследствие чего в состав входят ионы гидроксония.

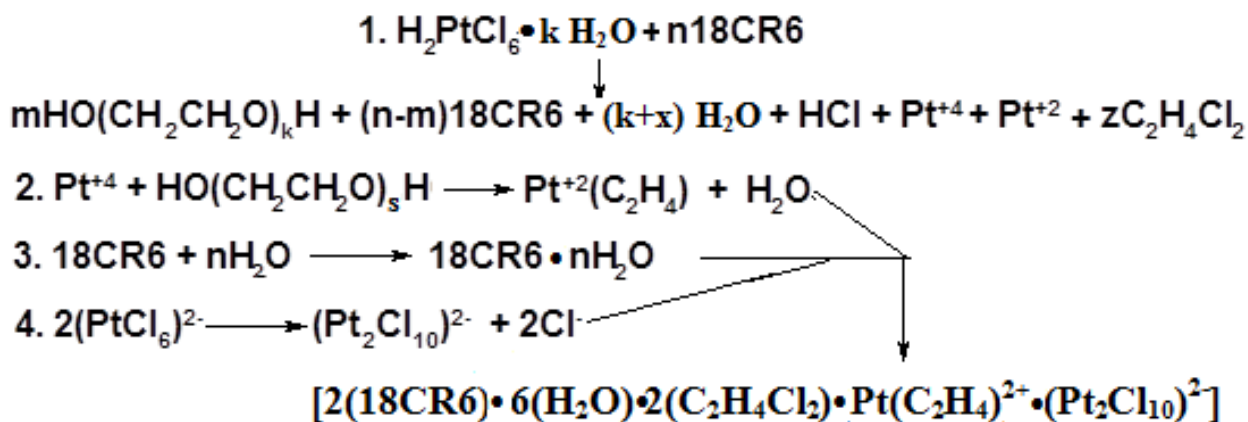


Рис. 6. Предполагаемая схема образования продукта 5.

Fig. 6. Estimated scheme of product formation 5.

Последовательность реакций, приводящая к соединениям **7–8** аналогична последовательности реакций, приводящих к соединениям **4–5** (рис. 5–6). Поскольку состав этих продуктов практически идентичен за исключением того, что в состав входят молекулы соединения **2** либо входит одна молекула **2**, как в соединении **8** по сравнению с соединением **5**, в которое входит две молекулы соединения **1**. Данный факт может быть объяснен большей гибкостью соединения **1** по сравнению с соединением **2**.

Таким образом, можно сделать вывод для всех продуктов, что потери молекул растворителя или иных включений незначительно влияют на общую структурную архитектуру аддуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные модельные исследования на примере взаимодействия 18-краун-6 (**1**) и дибензо-18-краун-6 (**2**) с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (**3**) позволили установить, что в апротонных органических растворителях (MeCN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3) выделение продуктов и их состав определяется свойствами органической среды, такими как диэлектрическая проницаемость (ϵ_r), полярность и устойчивость к кислотам.

Показано, что сольватирующая способность растворителя не является определяющей при взаимодействии соединений **1** и **3**, что связано с высокой конформационной подвижностью соединения **1**. В реакциях соединений **2** и **3** высокая сольватирующая способность растворителей является определяющей, способствуя высокому выходу конечного продукта вследствие жесткой пространственной структуры соединения **2**. Установлено, что низкая сольватирующая способность CHCl_3 и конформационная жесткость соединения **2** не позволяет застабилизировать его молекулы при воздействии кислотного соединения **3**, что ведет к полному разрушению молекул краун-эфира.

Кислотное соединение **3** способствует раскрытию части молекул краун-эфира при взаимодействии с соединениями **1** или **2**. И, следовательно, к появлению в системе хлористого водорода и дополнительных количеств воды, которые запускают реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного характера. Протекающие процессы оканчиваются стадией, которую можно назвать условно «экстракцией термодинамически стабильных продуктов». Оставшиеся молекулы краун-эфиров, содержащие предорганизованные атомы кислорода, при наличии частиц кислотного типа (H_2O , H_3O^+ , NH_3 , NH_4^+) будут связываться именно с ними, образуя ониевые комплексы. При этом хлорокомплексы платины входят в состав продуктов в качестве ацидолигандов. В составе обоих типов фиксируется вхождение молекул растворителей либо продуктов их распада. Исследованные процессы практически не отличаются от реакций, в которых участвует полностью обезвоженное соединение **3**.

Исследование закономерностей влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в органических апротонных средах на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде ацидокомплексов платины открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь платины в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of RTU MIREA with the support of the Ministry of Education and Science of Russia

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Беневольский Б.И., Вартанян С.С. (2013). Основные направления освоения и развития минерально-сырьевой базы благородных металлов. *Разведка и охрана недр*, (4), 23–27.
2. Ларичкин Ф.Д., Новосельцева В.Д., Глущенко Ю.Г. (2013). Платиноиды: ресурсы, производство, рынки, перспективы. *Записки горного института*, 201, 39–42.
3. *Platinum 2013: review* (2013). England: Johnson Matthey Public Limited Company.
4. Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Диаките М.Л.Л., Богинская А.С., Спыну А.Ю. (2013). Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд. *Записки горного института*, 202, 164–166.

5. Бобович Б.Б., Савко А.П. (2012). Отработанные автомобильные катализаторы – крупный источник вторичных драгоценных металлов. *Известия Московского государственного технического университета «МАМИ»*, 2(14), 21–25.
6. Хираока М. (1986). *Краун-соединения. Свойства и применения*. М: Мир.
7. Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Мишихина Е.А., Громов С.П. (2013) *Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями*. М.: МИТХТ.
8. Pedersen C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (26), 7017–7036.
9. Якшин, В.В. (2002). Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Координационная химия*, 28(10), 742–750.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. (1958). *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М.: Иностранная Литература.
11. Гельман Н.Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М (1987). *Методы количественного органического элементного микроанализа*. М.: Химия.
12. Гусева Е.В., Бусыгина Т.Е., Хасаншин Р.А., Половняк В.К., Яркова Э.Г., Юсупов Р.А. (2004). Взаимодействие H_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в 1,2-дихлорэтаноле и ацетонитриле. *Журнал общей химии*, 74(10), 1593–1599.
13. Фиалков Ю.Я. (1990). *Растворитель как средство управления реакций*. Л.: Химия.
14. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. (1991). *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. М.: Наука.
15. Киреева И.К., Генералова Н.Б., Цивадзе А.Ю., Брусиловский Ю.Э. (1998). Колебательные спектры и конформационное строение 18-краун-6 и диаза-18-краун-6 в комплексах щелочных металлов. *Журнал неорганической химии*, 43(9), 1501–1510.
16. Foussier M., & Lassegues J. C. J. (1978). The infrared spectras and normal vibrations of the 18-crown-6 and of 18-crown-6 complexes with alkali metal ions. *J. Chem. Phys.*, 75(9), 865–874.
17. Matsuura H., & Miyazawa T. (1968). Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41 (8), 1798-1808.
18. Дмитриева А.А, Степачева А.А (2017). Алкилирование по Фриделю–Крафтсу. *Бюллетень науки и практики*, 8(21), 43–48
19. Bühl M., Ludwig R., Schurhammer R., & Wipff G. (2004). Complex of 18-Crown-6: Theory Confirms Three “Normal” Linear Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A.*, 108(51), 11463–11468.
20. Stoyanov E.S., & Reed Ch.A. (2004). Unexpected IR Characteristics of Hydrogen Bonds in the 18- Crown-6 ether complex of the H_3O^+ Hydronium Ion/ Can the location of the protons be specified. *J. Phys. Chem. A.*, 108(5), P.907–913.
21. Junk P.C (2001). Structural aspects of oxonium ion/crown ether complexes *Reviews in Inorganic Chemistry*, 21(1-2), 93–124. <https://doi.org/10.1515/REVIC.2001.21.1-2.93>
22. Steinborn D. Gravenhorst O., Hartung H., & Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199.
23. Геймбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В., Эннан Ю.А., Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Фонарь М.С., Липковский Я. (1995). Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафторобората гидроксония с цис-син-цис-изомером дициклогексано-18-краун-6. *Журнал неорганической химии*, 40(4), 594–600.
24. Симонов Ю.А., Геймбольдт В.О., Ганин Э.В. (1995). Новый пример стабилизации аквокомплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соединении типа «гость-хозяин» $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-краун-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. *Координационная химия*, 21(10), 760–765.
25. Chenevert U., Hamberland D., Simmard M., & Brisse F. (1990). The crystal and molecular structures of two isostructural complexes: $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{ZnCl}_4)]$ and $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{MnCl}_4)_2]$ / R. Chenevert, D. Hamberland, M. Simmard, F. Brisse. *Canad. J. Chem.*, 68, 797–803.

26. Chenevert U., Hamberland D., Simmard M., & Brisse F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36.
27. Яцимирский К.Б., Бидзиля В.А. (1980). Использование метода ПМР для определения способа координации металлов в комплексах с макроциклическими лигандами. *Журнал неорганической химии*, 25(1), 63–70.
28. Раевский О.А., Трепалин С.В., Зубарева В.Е., Батыр Д.Г. (1986). ИК спектроскопические исследования комплексов кальция с 18-краун-6 и 15-краун-5. *Координационная химия*. 12 (6), 723–729.
29. Ogawa Y., Ohta M., Sakakibara M., Harada I., Matsuura H., & Shimanouchi T. (1977). Vibration spectra and rotational isomerism of chain molecules. V. 2,5-dioxahexane, 2,5-dithiahexane and 2-oxa-5-thiahexane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(3), 650–660.
30. Dale J., Kristiansen P. O. (1972). Macrocyclic oligoethers related to ethylene oxide. *Acta Chem. Scand. B*, 26(4), 1471–1478.
31. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
32. Беллами Л. (1971). *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. М.: Мир.
33. Тарасевич Б.Н. (2012). *ИК спектры основных классов органических соединений* (справочные материалы). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет.
34. Коновалов Л.В., Кукушкин В.Ю., Бельский В.К., Коновалов Е.Б. (1990). Количественная оценка межатомных расстояний связи металл-хлор в комплексных соединениях «Pt» и «Pd» по данным длинноволновой спектроскопии. *Журнал неорганической химии*, 35(6), 1523–1531.
35. Gerisch M., Heinemann F.W., Markgraf U., & Steinborn D. (1997). Synthese und Struktur der Kronenetherkomplexe von Kaliumhexachlorodipalladat (II) und –diplatinat (II). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623, 1651–1656.
36. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. М.: Мир. Т. 2, С. 93–250, 290–314.
37. Гусева Е.В., Хасаншин Р.А., Зинкичева Т.Т., Яркова Э.Г., Половняк В.К. (2007). Изучение взаимодействия PtCl_4 с 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтаноле). *Журнал общей химии*, 77(11), 1805–1815.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>

References:

1. Benevolsky, B.I., & Vartanyan, S.S. (2013). The main directions of development and development of the mineral resource base of precious metals. *Exploration and protection of mineral resources*, (4), 23–27 (in Russ.).
2. Larichkin, F.D., Novoseltseva, V.D., & Glushchenko, Yu.G. (2013). Platinoids: resources, production, markets, prospects. *Notes of the Mining Institute*, 201, 39–42 (in Russ.).
3. *Platinum 2013: review* (2013). England: Johnson Matthey Public Limited Company.
4. Boduen, A.Ya., Petrov, G.V., Diakite, M.L.L., Boginskaya, A.S., & Spinu, A.Yu. (2013) Concentration of noble metals during processing of slag-dust waste of sulphide ores. *Zapiski Gorn. In-ta*, 202, 164-166 (in Russ.).
5. Bobovich, B.B., & Savko, A.P. (2012). Spent car catalysts - a large source of secondary precious metals. *Izv. MGTU "MAMI"*, 2(14), 21–25 (in Russ.).
6. Hiraoka, M. (1982). *Crown compound. Properties and applications*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier.
7. Volchkova, E.V., Buslaeva, T.M., Mishchihina, E.A., & Gromov, S.P. (2013) *Extraction of noble metals by macrocyclic compounds*. М.: MITHT (in Russ.).

8. Pedersen, C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Amer. Chem. Soc.*, 89(26), 7017–7036.
9. Yakshin, V.V. (2002). Structural and Chemical Features of Extraction with Crown Ethers. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 28(10), 697–706.
10. Weisberger, A, Proskauer, E, Riddick, D., & Toops, E. (1955). *Organic solvents. Physical properties and methods of purification*. New York-London: International publication Ink. International publication Ltd.
11. Gelman, N. E., Terent'eva, E. A., & Shanina, T. M (1987). *Methods of quantitative organic elemental microanalysis*. M.: Chemistry (in Russ.).
12. Guseva, E.V., Busygina, T.E., Khasanshin, R.A., Polovnyak, V.K., Yarkova, E.G., & Yusupov, R.A. (2004). Reaction of H_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-Crown-6 in 1,2-Dichloroethane and Acetonitrile. *Russian Journal of General Chemistry*, 74(10), 1478–1484.
13. Fialkov, Yu.Ya. (1990). *Solvent as a reaction control agent*. L.: Chemistry (in Russ.).
14. Tsivadze, A.Yu., Varnek, A.A., & Khutorsky, V.E. (1991). *Coordination compounds of metals with crown ligands*. M.: Science (in Russ.).
15. Kireeva, I. K., Generalova, N. B., Tsivadze, A. Yu., & Brusilovskii, Yu. E. (1998). Vibrational Spectra and Conformational Structure of 18-Crown-6 and Diaza-18-crown-6 in Alkali-Metal Complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 43(9), 1387–1396.
16. Foussier, M., & Lassegues, J. C. J. (1978). The infrared spectras and normal vibrations of the 18-crown-6 and of 18-crown-6 complexes with alkali metal ions. *J. Chem. Phys.*, 75(9), 865–874.
17. Matsuura, H., & Miyazawa, T. (1968). Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41(8), 1798–1808.
18. Dmitrieva, A.A., & Stepacheva, A.A. (2017). Fridel-Krafts Alkylation. *Bulletin of Science and Practice*, 8(21), 43–48 (in Russ.).
19. Bühl, M., Ludwig, R., Schurhammer, R., & Wipff, G. (2004). Complex of 18-Crown-6: Theory Confirms Three “Normal” Linear Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A.*, 108(51), 11463–11468.
20. Stoyanov, E.S., & Reed, Ch.A. (2004). Unexpected IR Characteristics of Hydrogen Bonds in the 18- Crown-6 ether complex of the H_3O^+ Hydronium Ion/ Can the location of the protons be specified. *J. Phys. Chem. A.*, 108(5), 907–913.
21. Junk, P.C. Structural aspects of oxonium ion/crown ether complexes (2001). *Reviews in Inorganic Chemistry*, 21(1-2), 93–124. <https://doi.org/10.1515/REVIC.2001.21.1-2.93>
22. Steinborn, D. Gravenhorst, O., Hartung, H., & Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199.
23. Geimboldt, V.O., Ganin, E.V., Ostapchuk, L.V., Ennan, Yu.A., Simonov, Y.A., Kravtsov, V.Kh., Lantern, M.S., & Lipkovsky, Y. (1995). Synthesis, crystal and molecular structure of hydroxonium tetrafluoroborate complex with cis-syn-cis isomer dicyclohexano-18-crown-6. *Journal of Inorganic Chemistry*, 40(4), 594–600 (in Russ.).
24. Simonov, Yu.A., Geimboldt, V.O., & Ganin, E.V. (1995). A new example of stabilization of the $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aquocomplex in the "guest-host" compound $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-crown-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. *Coordination Chemistry*, 21(10), 760-765 (in Russ.).
25. Chenevert, U., Hamberland, D., Simmard, M., & Brisse, F. (1990). The crystal and molecular structures of two isostructural complexes: $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{ZnCl}_4)]$ and $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{MnCl}_4)_2]$. *Canad. J. Chem.*, 68, 797–803.
26. Chenevert, U., Hamberland, D., Simmard, M., & Brisse, F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36.

27. Yatsimirsky, K.B., & Bidzilya, V.A. (1980). Using the PMR method to determine the mode of coordination of metals in complexes with macrocyclic ligands. *Journal of Inorganic Chemistry*, 25(1), 63–70 (in Russ.).
28. Raevsky, O.A., Trepalin, S.V., Zubareva, V.E., & Batyr, D.G. (1986). IR spectroscopic studies of calcium complexes with 18-crown6 and 15-crown-5. *Coordination chemistry*. 12(6), 723–729 (in Russ.).
29. Ogawa, Y., Ohta, M., Sakakibara, M., Harada, I., Matsuura, H., & Shimanouchi, T. (1977). Vibration spectra and rotational isomerism of chain molecules. V. 2,5-dioxahexane, 2,5-dithiahexane and 2-oxa-5-thiahexane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(3), 650–660.
30. Dale, J., & Kristiansen, P.O. (1972). Macrocyclic oligoethers related to ethylene oxide. *Acta Chem. Scand. B*, 26(4), 1471–1478
31. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
32. Bellamy, L.J. (1968). *Advances in infrared group frequencies*. BUNGAY, SUFFOLK: METHYEN & CO, LTD.
33. Tarasevich, B.N. (2012). *IR spectra of the main classes of organic compounds* (reference materials). M.: Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry (in Russ.).
34. Konovalov, L.V. Kukushkin, V.Yu., Belsky, V.K., & Konovalov, E.B. (1990). Quantitative evaluation of the interatomic distances of the metal-chlorine bond in the complex compounds “Pt” and “Pd” according to long-wavelength spectroscopy. *Journal of Inorganic Chemistry*, 35(6), 1523–1531 (in Russ.).
35. Gerisch, M., Heinemann, F.W., Markgraf, U., & Steinborn, D. (1997). Synthese und Struktur der Kronenetherkomplexe von Kaliumhexachlorodipalladat (II) und-di-platinat (II). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623, 1651–1656.
36. Lever, A.B.P. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam – Oxford - New York - Tokyo: Elsevier. V. 2, P. 93–250, 290–314.
37. Guseva, E.V., Khasanshin, R.A., Zinkicheva, T.T., Yarkova, E.G., & Polovnyak, V.K. (2007). Reaction of PtCl₄ with 18-Crown-6 in Aprotic Solvents (Nitromethane, Acetonitrile, and 1,2-Dichloroethane). *Russian Journal of General Chemistry*, 77(11), 1864–1873.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>

Утилизация и биodeградация отходов

УДК 547.565'89+546.9:622:579.6:620.193.81:57.036:502.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21007

Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе***Е. В. Гусева¹✉, Т. В. Сахно², А. Р. Кутлахметова³, Е. В. Фесик⁴***

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²ООО «Научно-производственный центр Экологический консорциум», Казань, Россия

³ПАО «Татнефть», «Татнефтегазпереработка», Елховский НПЗ, Альметьевск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 03.02.2022 г.; после доработки: 24.04.2022 г.; принята в печать: 29.04.2022 г.

Аннотация – Представлены результаты сравнительной оценки бактерицидных и антиоксидантных свойств для ряда функционализированных каликс[4]резорцинов и родиевых комплексов на примере химико-биологического моделирования биodeградации нефти и окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfo bacter*. Установлено, что способность уменьшать или усиливать биodeградацию нефти либо ускорять или тормозить процессы окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ зависит от концентрации соединений, типа функциональных групп в их составе и от их структурных характеристик. Усиление бактерицидной и антиоксидантной активности для комплексов объясняется двойным воздействием на микробную клетку в связи с антибактериальными свойствами ионов родия. Приведены рекомендации по использованию соединений в качестве бактерицидов для уменьшения биodeградации нефти и ингибиторов биокоррозии оборудования нефтепромыслов либо в качестве интенсификаторов роста сульфатвосстанавливающих бактерий для переработки нефтеотходов.

Ключевые слова: функционализированные каликс[4]резорцины, комплексы родия, бактерициды, антиоксиданты, свойства, биodeградация нефти, биокоррозия, нефтяные загрязнения, сульфатвосстанавливающие бактерии.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 547.565'89+546.9:622:579.6:620.193.81:57.036:502.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21007

Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them***Elena V. Guseva¹✉, Tamara V. Sakhno², Alsu R. Kutlakhmetova³, and Elena V. Fesik⁴***

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²«Scientific Production Center Environmental Consortium» LLC, Kazan, Russia

³PJSC «TATNEFT, «Tatneftegazpererabotka», Elkhovsky Refinery, Almetyevsk, Russia

⁴«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: February 3, 2022; Revised: April 24, 2022; Accepted: April 29, 2022

Abstract – The results of a comparative assessment of bactericidal and antioxidant properties for a number of functionalized calix[4]resorcines and of rhodium complexes are presented on the example of chemical and biological modeling of oil biodegradation and oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in the presence of sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobacter*. It was found that the ability to reduce or enhance the biodegradation of oil or to accelerate or slow down the oxidation processes $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ depends on the concentration of compounds, the type of functional groups in their composition and on their structural characteristic. The enhancement of the bactericidal and antioxidant activity for the complexes is explained by the double effect on the microbial cell in connection with the antibacterial properties of rhodium ions. Recommendations are given on the use of compounds as bactericides to reduce the biodegradation of oil and inhibitors of biocorrosion of oilfield equipment, or as intensifiers of the growth of sulfate-reducing bacteria for the processing of oil waste.

Keywords: functionalized calix[4]resorcines, rhodium complexes, bactericides, antioxidants, properties, oil biodegradation, biocorrosion, oil pollution, sulfate-reducing bacteria.

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное и эффективное использование природных ресурсов и промышленных отходов является важнейшим элементом устойчивого развития экономики страны. Например, получившая широкое распространение в нефтедобывающей промышленности при добыче нефти технология заводнения для поддержания пластового давления приводит к активному росту в нефтяных пластах сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) [1]. В схеме процесса жизненного цикла СВБ, приведенном на рисунке 1, показано осуществление переноса электронов в виде атомов водорода с помощью ферментной системы микроорганизмов на серосодержащие вещества, находящиеся в нефти или нефтепромысловых сточных водах (НПСВ) в виде различных соединений серы (S^0 , S^{2+} , S^{4+} , S^{6+}). Конечным продуктом жизнедеятельности СВБ является коррозионно-активный сероводород, продуцирование которого приводит к образованию углеводородов с двойными связями, ухудшающими свойства нефти.

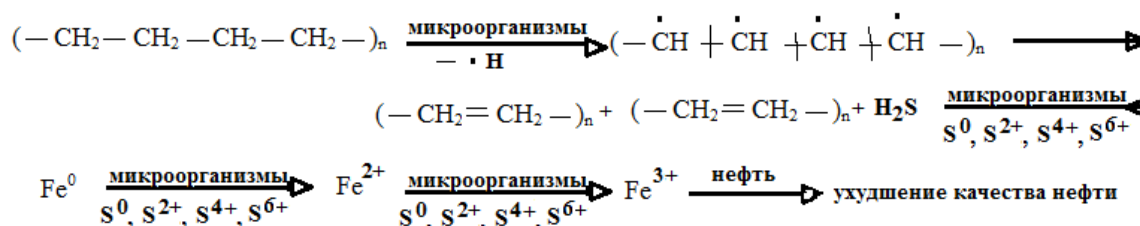


Рис. 1. Схема действия СВБ в окислительных процессах разрушения нефти и металла трубопроводов [2].

Fig. 1. Scheme of SRB action in oxidative processes of destruction of oil and metal of pipelines [2].

Кроме того, под действием **СВБ** постоянно идут окислительные процессы, приводящие к коррозии трубопроводов и оборудования. Так, в ходе окислительных процессов в стали, содержащей до 98% железа (Fe^0), в результате жизнедеятельности **СВБ** вначале Fe^0 окисляется до Fe^{2+} , а далее благодаря присутствию кислорода воздуха и влажной атмосферы доокисляется до Fe^{3+} , являющегося сильным окислителем, разрушающим металл трубопроводов и оборудование скважин, а также нефть.

Таким образом, технологии заводнения способствуют *микробиологической коррозии* или *биокоррозии* нефтепромыслового оборудования и вызывают *биodeградацию нефти* – ухудшение ее качества [3–7].

В то же время наблюдаемый в настоящее время рост добычи *нефти*, *объемов ее переработки и транспортировки* сопровождается увеличением количества нефтеотходов в виде нефтешламов. Ресурсы этих отходов, находящихся в земляных амбарах, оцениваются в 4,5 млн. тонн [8]. По данным Росстата, в 2013 г. общая площадь нарушенных земель в РФ составила 723320 га, из которых рекультивированы только 74651 га. В том числе, вследствие утечки при транзите нефти, газа, продуктов переработки нефти нарушено 920 га, из которых рекультивированы только 141 га: под сельскохозяйственные угодья — 18 га (в том числе под пашню – 17 га), под лесные насаждения — 91 га, под водоемы и другие цели – 31 га. Данные факты способствуют масштабному загрязнению больших территорий [9].

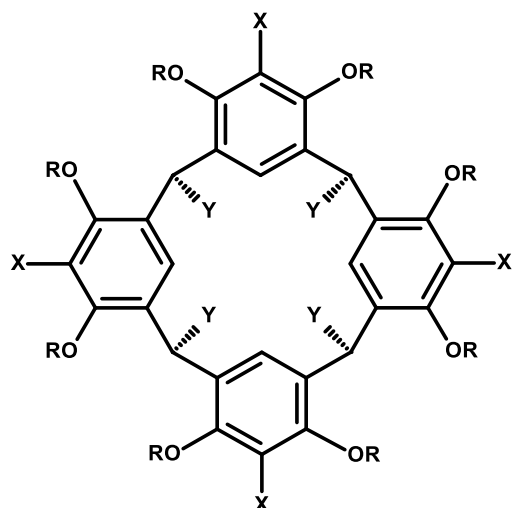
Вышеозначенные проблемы являются актуальными для нефтедобывающей отрасли. В то же время они касаются и проблемы защиты окружающей среды, которая является одной из значимых и фундаментальных, поскольку касается вопросов выживания человека и всего многообразного мира животных и растений на планете. Таким образом, в совокупности эта проблема многогранна и требует комплексного подхода к ней.

Эффективными средствами, подавляющими жизнедеятельность **СВБ**, являются химические соединения — неорганические и органические. Следует отметить, что около 80% коррозионных поражений различного оборудования эксплуатационных скважин связано с деятельностью **СВБ**, а скорость коррозии при этом под действием **СВБ** очень высокая, достигая 5,8 мм/год [6]. Поэтому очень важно, чтобы вещества, проявляющие бактерицидные свойства, являлись одновременно и антиоксидантами [2, 7]. Присутствие этих соединений в небольших количествах может резко снизить скорость растворения металла и уменьшить его возможные вредные воздействия на качество нефти. Выбор ингибитора определяется в каждом случае конкретными химическими, микробиологическими и технологическими факторами. В то же время для биodeградации нефтеотходов важно стимулирование роста **СВБ**.

Использование *функционализированных калекс[4]резорцинов и комплексов на их основе* в качестве бактерицидов и антиоксидантов для ингибирования микробиологической коррозии оборудования и подавления биodeградации нефти либо как стимуляторов роста **СВБ** для очистки загрязненных объектов от нефтешламов представляет значительный интерес,

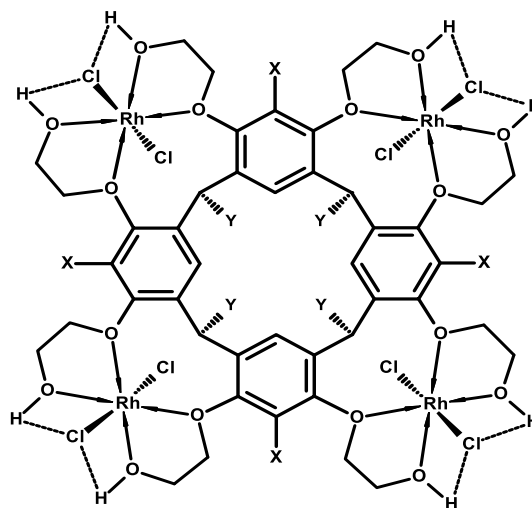
поскольку строение данных соединений может быть преимуществом при их использовании в процессе.

Ранее, в [10–14] фрагментарно опубликованы исследования бактерицидных и/или антиоксидантных свойств изучаемых функционализированных калекс[4]резорцинов и их родиевых комплексов, представленных ниже на рисунках 2 – 3. Состав и характеристики соединений КР1–КР4, 1–4 приводятся ранее в [15–18].



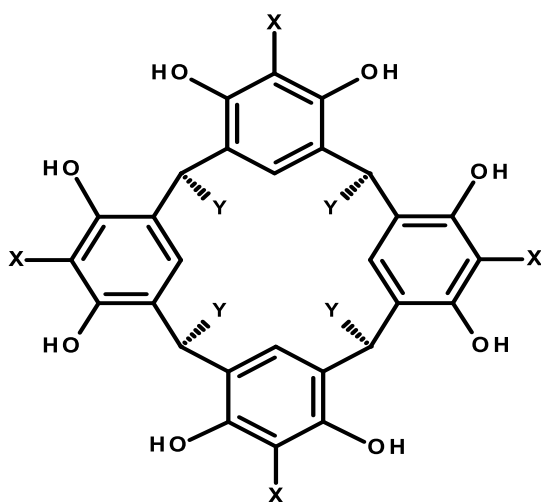
Соединение КР1

$Y = C_5H_{11}$; $X = H$; $R = CH_2CH_2OH$,
конформация «конус», *гссс*-изомер



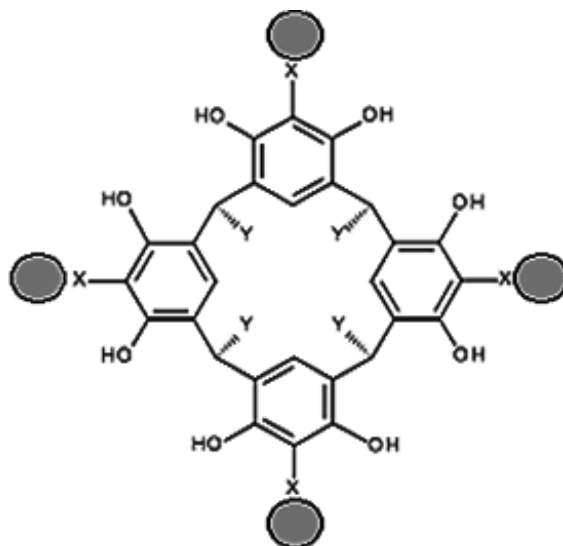
Соединение 1 (кавитанд)

$Y = C_5H_{11}$; $X = H$, конформация «конус»,
гссс-изомер
Формула $\{KP1 \cdot 4[RhCl_2]\}$



Соединение КР2:

$X = CH_2-NMe_2$, $Y = Ar$ или $Y = Ar-Me$;
конформация «конус», *гссс*-изомер

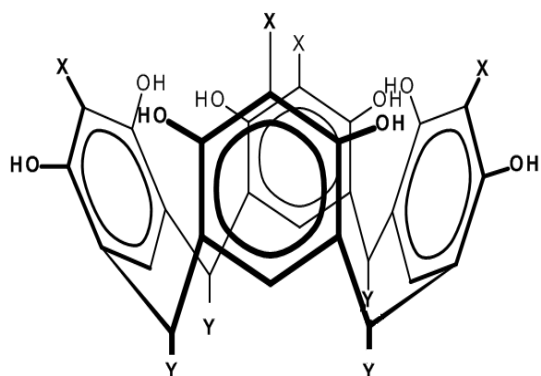


Соединение 2:

конформация «конус», *гссс*-изомер

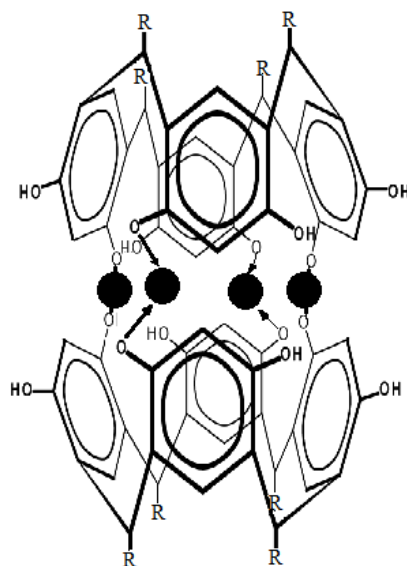


$X = CH_2-NMe_2$, $Y = Ar$ или $Y = Ar-Me$
Формула $\{KP2 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl^-)]\}$



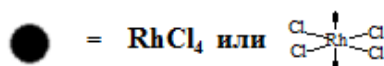
Соединение KP3

X = H, Y = Ar-P(O)(OEt)₂, конформация «конус», rccc-изомер;



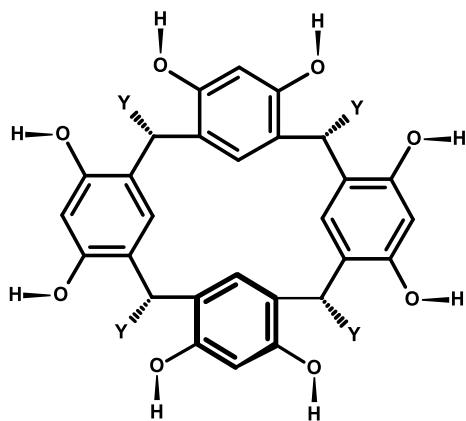
Соединение 3

(R = Ar-P(O)(OH)(OEt), конформация «конус», rccc-изомер, капсульная структура)



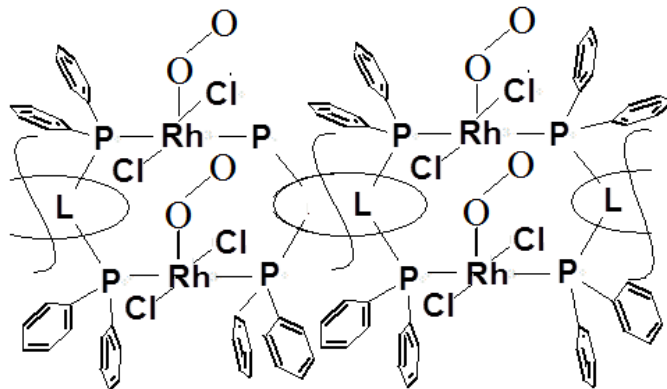
Формула {KP3'·4(RhCl₄)·KP3'}

KP3' – это KP3, в котором группы Y = Ar-P(O)(OEt)₂ переходят в R = Ar-P(O)(OH)(OEt) в процессе реакции комплексообразования в среде ацетона в результате внутрисферных превращений.

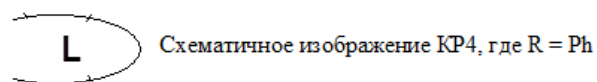


Соединение KP4

Y = Ar-PPh₂, конформация «кресло», rctt-изомеры



Соединение 4 (Разветвленная структура)
конформация «кресло», rctt-изомеры



Формула {KP4·4[Rh^{III}(O₂⁻)₂(Cl⁻)]}

Рис. 2–3. Структурные формулы соединений KP1–KP4, 1–4.

Fig. 2–3. Structural formulas of compounds CR1–CR4, 1–4.

Используемые в исследованиях *функционализированные каликс[4]резорцины* в зависимости от условий проявляют свойства поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) [19–21, 14]. Сочетание свойств **ПАВ**, бактерицида и антиоксиданта в одной молекуле может значительно повлиять на процессы развития микроорганизмов и изменить процессы биodeградации нефти. В то же время *функционализированные каликс[4]резорцины и их родиевые комплексы* близки по структуре к веществам, которые используют биохимические системы – рецепторные участки ферментов, антитела иммунной системы, ионофоры.

Цель данной работы состояла в сравнительной оценке бактерицидных и антиоксидантных свойств соединений **КР1–КР4, 1–4** в зависимости от используемых концентраций, функциональной группировки в их составе соединений, влияния ионов родия; выявление наиболее эффективных бактерицидов и антиоксидантов среди изучаемых соединений и выдаче рекомендаций по их оптимальному использованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение *бактерицидной активности (БА)* и *антиоксидантной активности (АА)* в процессах биodeградации нефти проведено с помощью галофильной культуры **СВБ** рода *Desulfobacter*, оптимум роста которой наблюдается при pH 6,5–7,4 и температуре 20–33°C. Химико-биологическое моделирование проведено на водонефтяной эмульсии (ВНЭ), отобранной с Ромашкинского месторождения РТ.

Наблюдения при исследовании **БА** и **АА** проводились, как изложено в [10–14]. Для развития активной чистой культуры **СВБ** *Desulfobacter* готовили питательные среды А и В:

среда А: KH_2PO_4 – 0,5 г, NH_4Cl – 1,0 г, Na_2HPO_4 – 0,5 г, Na_2SO_4 – 1,0 г, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 г, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 2,0 г, дистиллированная вода – 980,0 мл;

среда В: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г, дистиллированная вода – 10,0 мл.

Автоклавирование растворов А и В проводили отдельно в течение 15 минут при 121°C. Раствор А охлаждали и приливали раствор В. С помощью раствора NaOH доводили pH смеси растворов до значения 6,8–7,8, далее, как изложено в [10–14].

Весовым методом определяли остаточное содержание нефти в среде. По убыли веса нефти судили о деструктивной способности микроорганизмов (степени биodeградации нефти). В присутствии соединений **КР1–КР4, 1–4**, начиная от минимальной концентрации веществ (0,06 г/л). В опытах в присутствие **КР1–КР4, 1–4** в питательную среду с 10% активной культуральной средой с **СВБ** *Desulfobacter* добавлялись NaCl (C = 15%), чистая нефть (C = 125 г/л), **НПСВ**; pH среды поддерживали на уровне 6,8–7,8. Контрольный опыт проводили параллельно при тех же условиях, но в отсутствии исследуемых соединений **КР1–КР4, 1–4**.

Для оценки **АА** вели наблюдение за изменением концентрации ионов Fe^{2+} и по содержанию ионов Fe^{3+} в **ВНЭ** в присутствии **СВБ** *Desulfobacter*. Для этого

брали отстоявшуюся **ВНЭ** (250 мл или 700 мл) и проводили два параллельных опыта: в присутствии и отсутствии (контроль) исследуемых соединений. Также вносили $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета, что на один литр **ВНЭ** приходится 32 г/л ионов Fe^{2+} и 10% культуральной среды *Desulfobacter*. Ведение ионов Fe^{2+} в **ВНЭ** приводит к закислению среды. Поэтому поддерживали условия титрованием NaOH . Для подпитки культуры вносили ионы Fe^{2+} в виде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета 9,1 г/л. Общее количество внесенного Fe^{2+} составило 32 г/л. В течение 12 суток отбирались пробы для измерения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} [22].

Для исследований **АА** брали максимальную концентрацию соединения-добавки (0,3г/л или 0,24г/л), использованную при изучении **БА**, поскольку надо было выявить предельное количество добавляемого вещества, при которой оно работает как *антиоксидант и бактерицид*. При максимальной концентрации у большинства из изучаемых соединений наблюдается уменьшение **БА**. Эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) определяли по формуле:

$$\text{ЭИО} = \{C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к}) - C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{о}) / \sum C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к})\} \cdot 100\% \quad (\text{II}),$$

где $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к})$ – суммарная концентрация Fe^{3+} в контроле; $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{о})$ – суммарная концентрация Fe^{3+} в опыте. Значение **ЭИО** показывает, на, сколько процентов по сравнению с контролем тормозится окисление Fe^{2+} . Отрицательное значение указывает на интенсификацию процесса окисления, положительное – на ингибирование процесса окисления.

Дополнительно проводилось определение остаточной концентрации ионов S^{6+} в **ВНЭ** с помощью прибора «СПЕКТРОСКАНС».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение бактерицидных свойств КР1–КР4, 1–4

Сравним рост **СВБ** *Desulfobacter* и биodeградацию нефти в присутствии **КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3, КР4, 4**, представленные на рисунках 4–8.

Соединения **КР1** и **1** (рис. 4–5) ингибируют рост **СВБ** *Desulfobacter* в зоне низких концентраций ($C = 0,01$ – $0,17$ г/л), **БА** по сравнению с контролем при $C = 0,17$ г/л наибольшая и равна соответственно 88% и 100%, В области $0,17 < C < 0,30$ бактерицидная активность снижается, причем для **1** в большей степени, чем для **КР1**. **БА** при $C = 0,30$ г/л для **КР1, 1** снижается и становится отрицательной – 32% и 47% соответственно.

КР2 и **2** значительно ингибируют (рис. 6) рост **СВБ** *Desulfobacter* до $C = 0,10$ г/л в более низкой зоне концентраций ($C = 0,01$ – $0,09$ г/л), в отличие от **КР1** и **1**. **БА** по сравнению с контролем при $C = 0,10$ г/л наибольшая и равна для **КР2** и **2** соответственно 94% и 100%. **БА** в зоне $0,10$ г/л $< C < 0,17$ г/л убывает. Для соединений **КР2** и **2** при $C = 0,30$ г/л **БА** по сравнению с контролем более низкая и становится отрицательной – 68% и 83% соответственно.

Критическая концентрация агрегации (**ККА**) для **КР1** и **1** равны 0,17 г/л, а для **КР2** и **2** – 0,10 г/л. При этой концентрации изменяется структура растворов и, как следствие, изменяется способность подавлять рост бактерий. Наиболее максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками **СВБ**

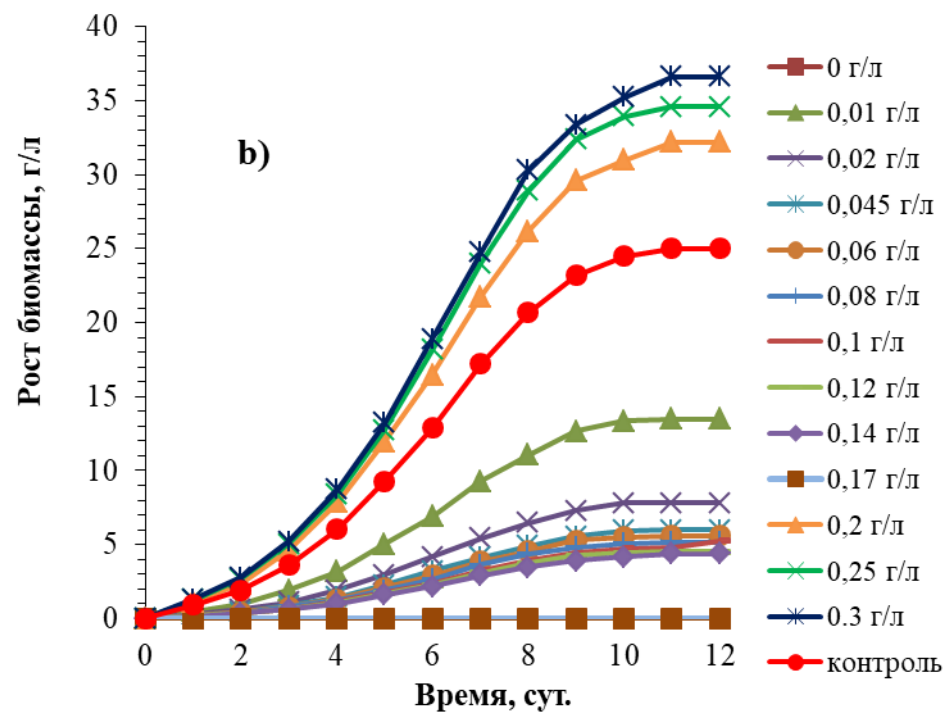
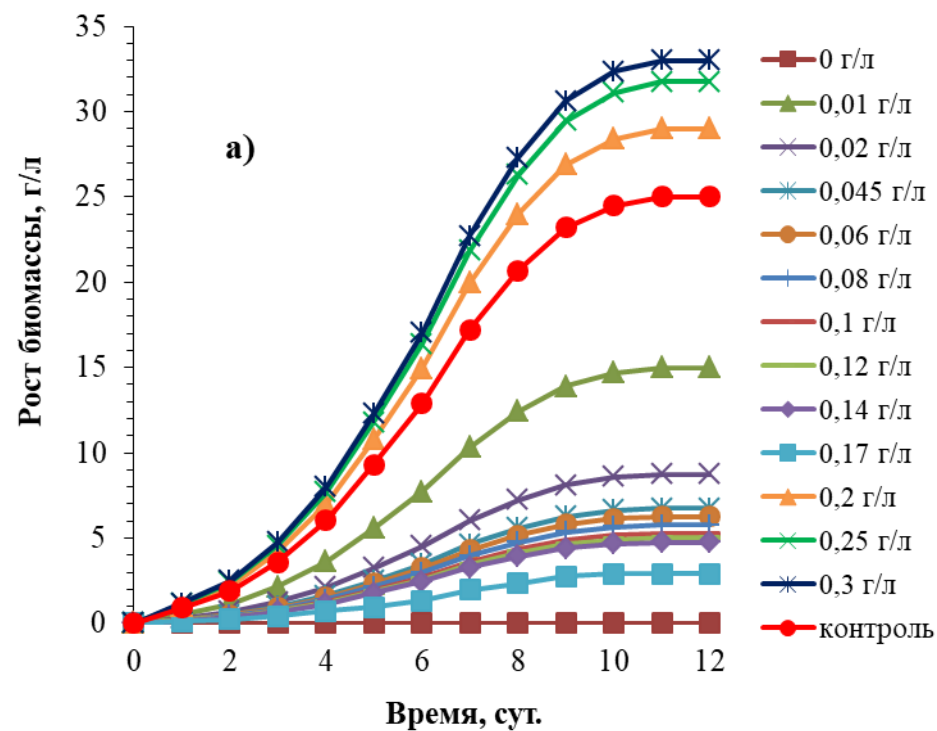


Рис. 4. Рост биомассы в присутствии **KP1** (а), **1** (б).

Fig. 4. Biomass growth in presence **CR1** (а), **1** (б).

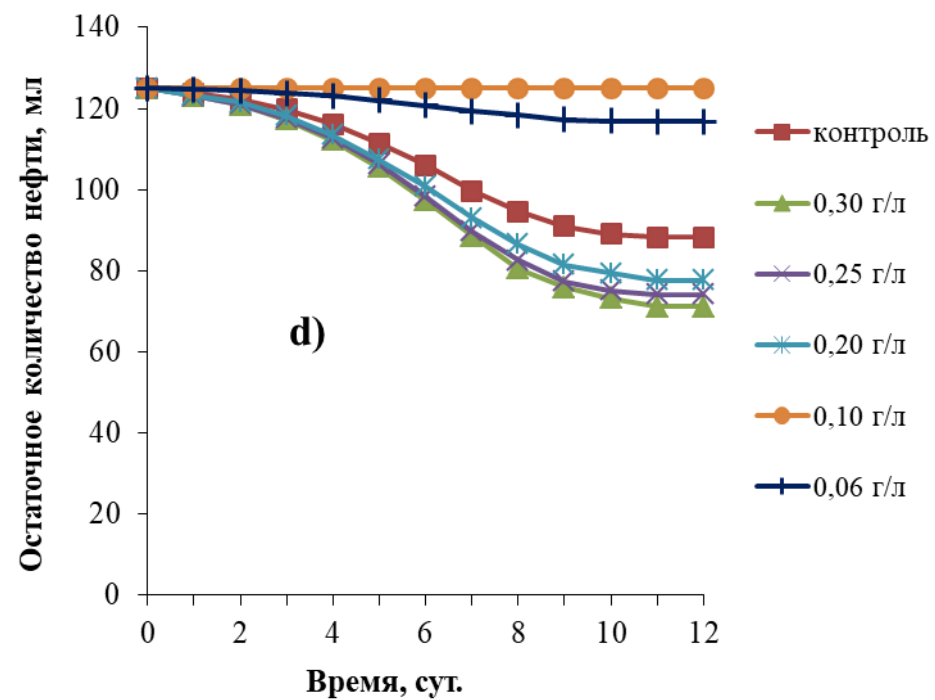
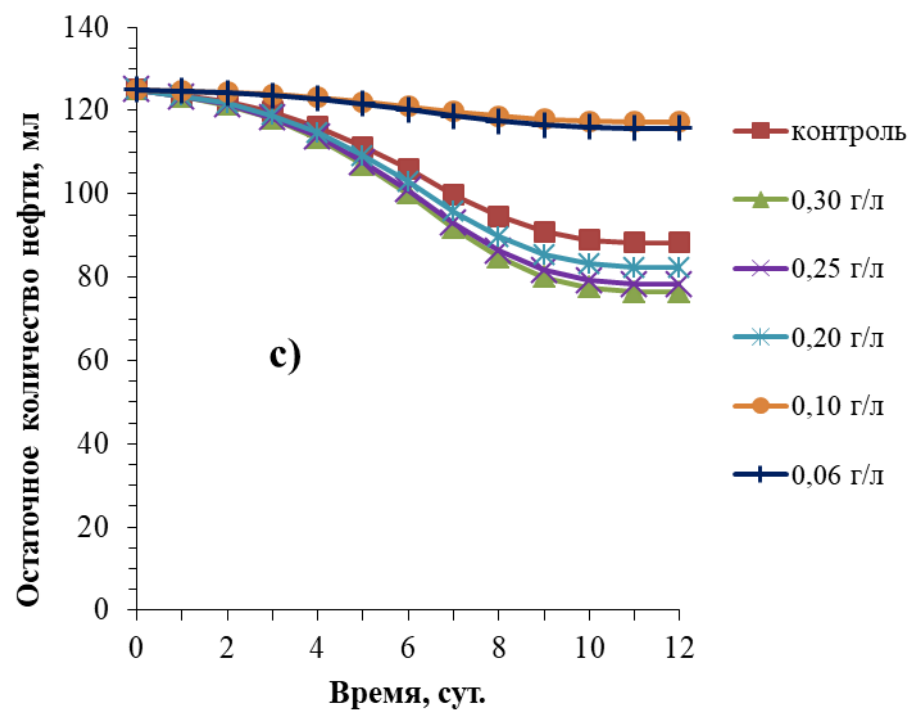


Рис. 5. Остаточная концентрация нефти в присутствии **KP1** (с), **1** (d).

Fig. 5. Residual oil concentration in the presence **CR1** (с), **1** (d).

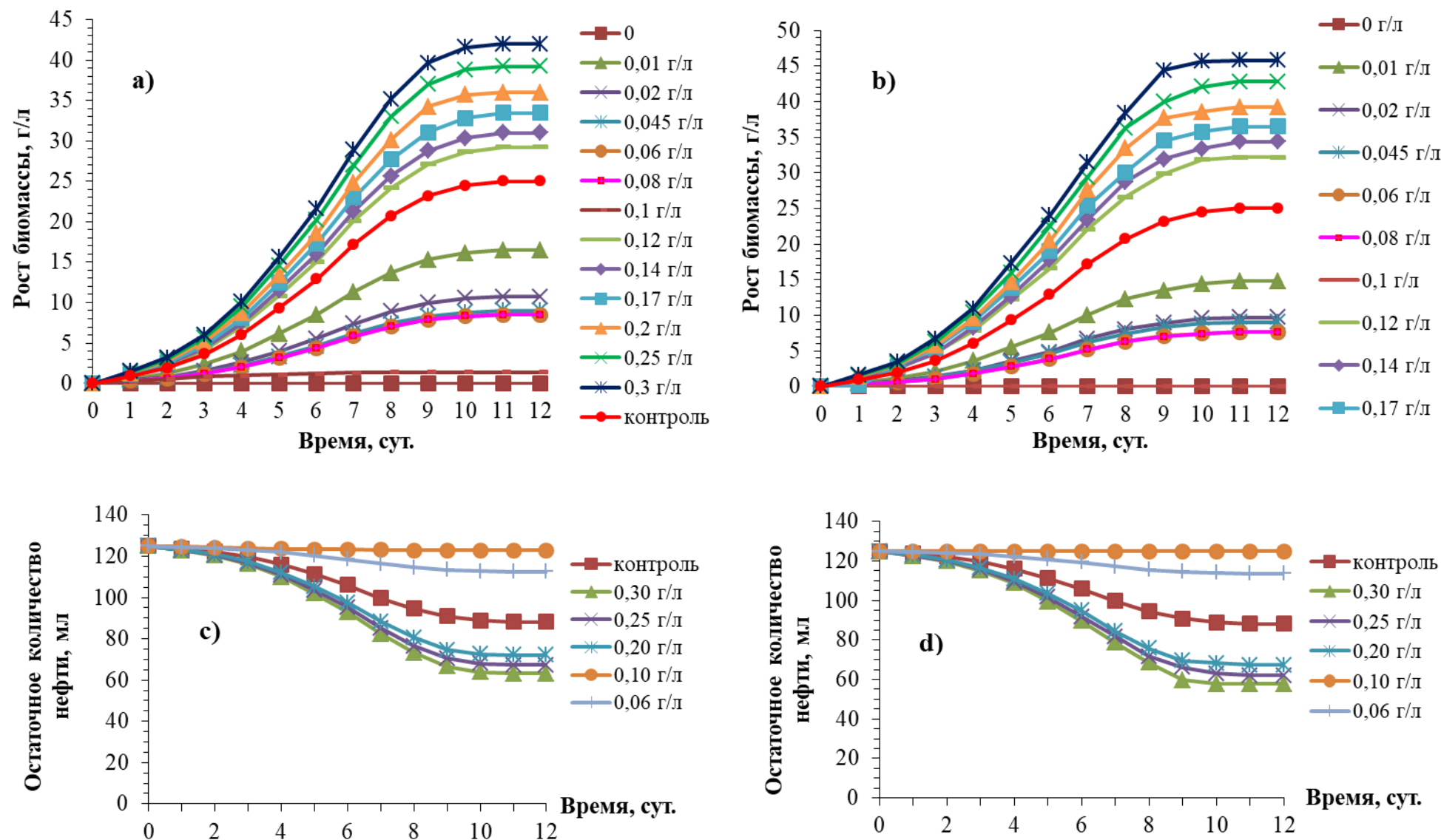


Рис. 6. Рост биомассы в присутствии КР2 (а), 2 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КР2 (с), 2 (д).

Fig. 6. Residual oil concentration in the presence CR2 (с), 2 (д) and residual oil concentration in the presence CR2 (с), 2 (д).

Desulfobacter является мицелярной формой, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул, несущими в **КР1** – гидроксизетоксигруппы, а в **КР2** – азотсодержащие группы или в **1** – родийсодержащие фрагменты с гидроксизетоксигруппами и хлорид-ионами, а в **2** – родийсодержащие фрагменты с пероксид- и хлорид-ионами. Эта часть молекул выступает как ингибирующая и обеспечивает их гибель. Причем, БА соединений **КР2** и **2** подтверждается исследованиями на патогенных формах бактерий и грибов [23]. Таким образом, **КР2**, **2** и **КР1**, **1** в зоне низких концентраций являются бактерицидами. Причем, бактерицидные свойства **КР1** и **1** наблюдаются в более широком интервале концентраций, чем у **КР2** и **2**. БА соединений **1** и **2** в зоне **ККА** более сильная по сравнению с лигандами **КР1** и **КР2**, что связано с сильными антибактериальными свойствами ионов родия [24].

По сравнению с **КР2**, **2** и **КР1**, **1** соединения **КР3** и **3** (рис. 7) значительно ингибируют рост культуры при низких (0,02 – 0,1 г/л) и высоких (0,12 – 0,24 г/л) концентрациях (до 97%).

Степень ингибирования при добавлении одинаковых концентраций **КР3** и **3** одинакова. При 0,25 г/л < С < 0,02 г/л происходит резкое снижение бактерицидной активности. Таким образом, **КР3** и **3** обладают бактерицидными свойствами в широкой области концентраций.

Очевидно, локализация положительного заряда на атоме фосфора в **КР3** превращает его в катион-активное ПАВ, которое связывает отрицательный заряд микроорганизмов, оказывая тем самым ингибирующее влияние на рост этих клеток. Для бактерицидных свойств соединения **3** большое значение имеет образование структур типа $\{(Rez^*)^-(\rightarrow(Rh^{3+}))\}$ — парамагнитной частицы в составе комплекса, оказывающей очевидно ингибирующее воздействие на рост клеток. Таким образом, **КР3** и **3** в отличие от **КР1**, **КР2**, **1**, **2** обладает бактерицидными свойствами в широкой области концентраций.

Следует отметить особенности изменений БА в присутствии дифенилфосфинсодержащего **КР4** и его родиевого комплекса **4**, представленные на рисунке 8.

Соединения **КР4** и **4** проявляют сильную БА в зоне низких концентраций в узком интервале 0,045–0,14 г/л. Наивысшая БА наблюдается при 0,07 г/л, составляя соответственно 91% и 100 % для соединений **КР4** и **4**. С увеличением С > 0,07 г/л БА соединений плавно снижается. При С = 0,3 г/л БА составляет +27% (-73%) и +13% (-87%) для соединений **КР4** и **4** соответственно, достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0,01–0,02/л.

Таким образом, соединения **КР4** и **4** проявляют БА в узком интервале концентраций. По сравнению с соединением **КР4** у комплекса **4** в исследуемой области концентраций БА выше на 7 – 10%.

ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНЫХ И АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ

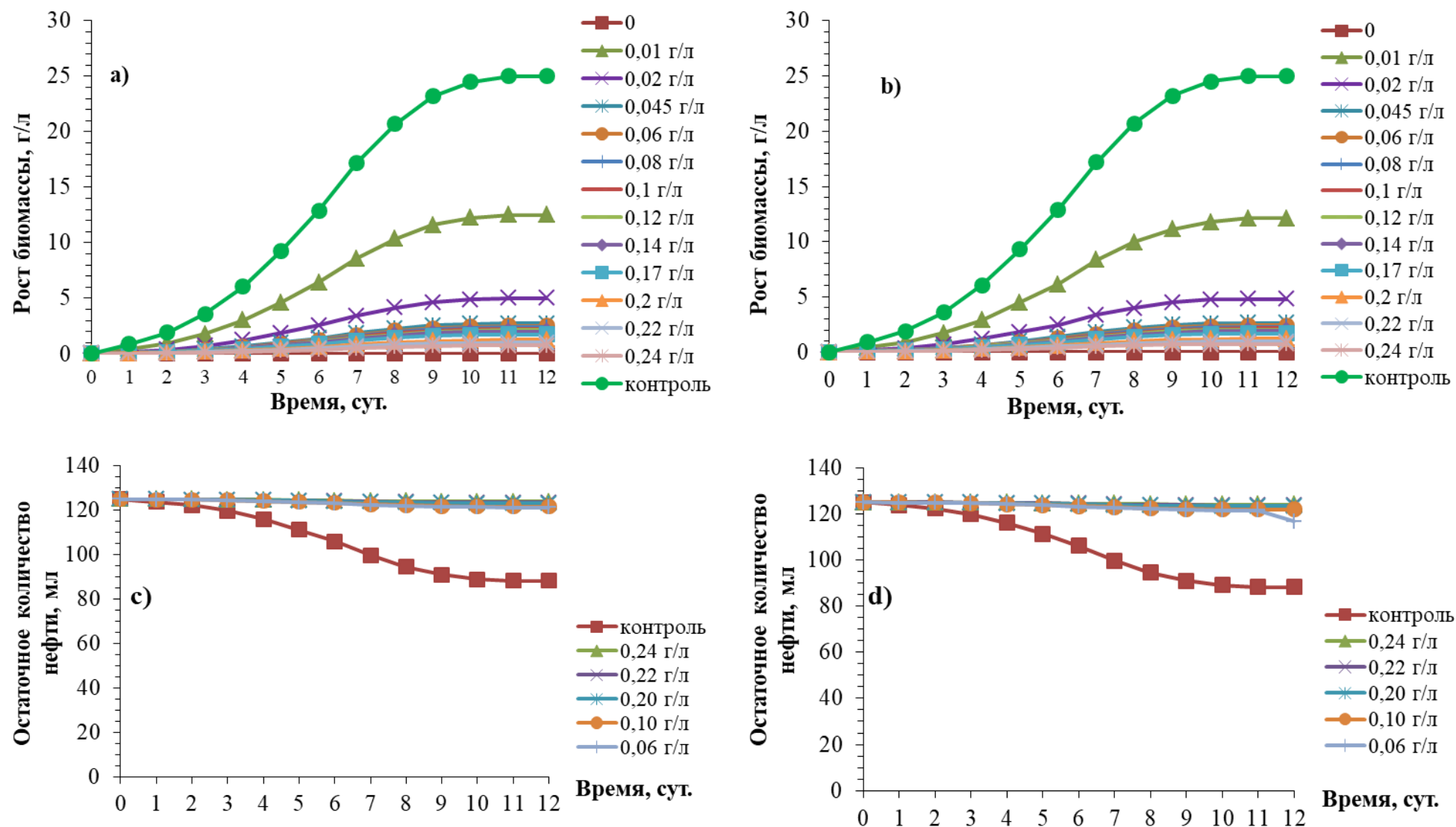


Рис. 7. Рост биомассы в присутствии КРЗ (а), 3 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КРЗ (с), 3 (д).

Fig. 7. Residual oil concentration in the presence CR3 (c), 3 (d) and residual oil concentration in the presence CR3 (c), 3 (d).

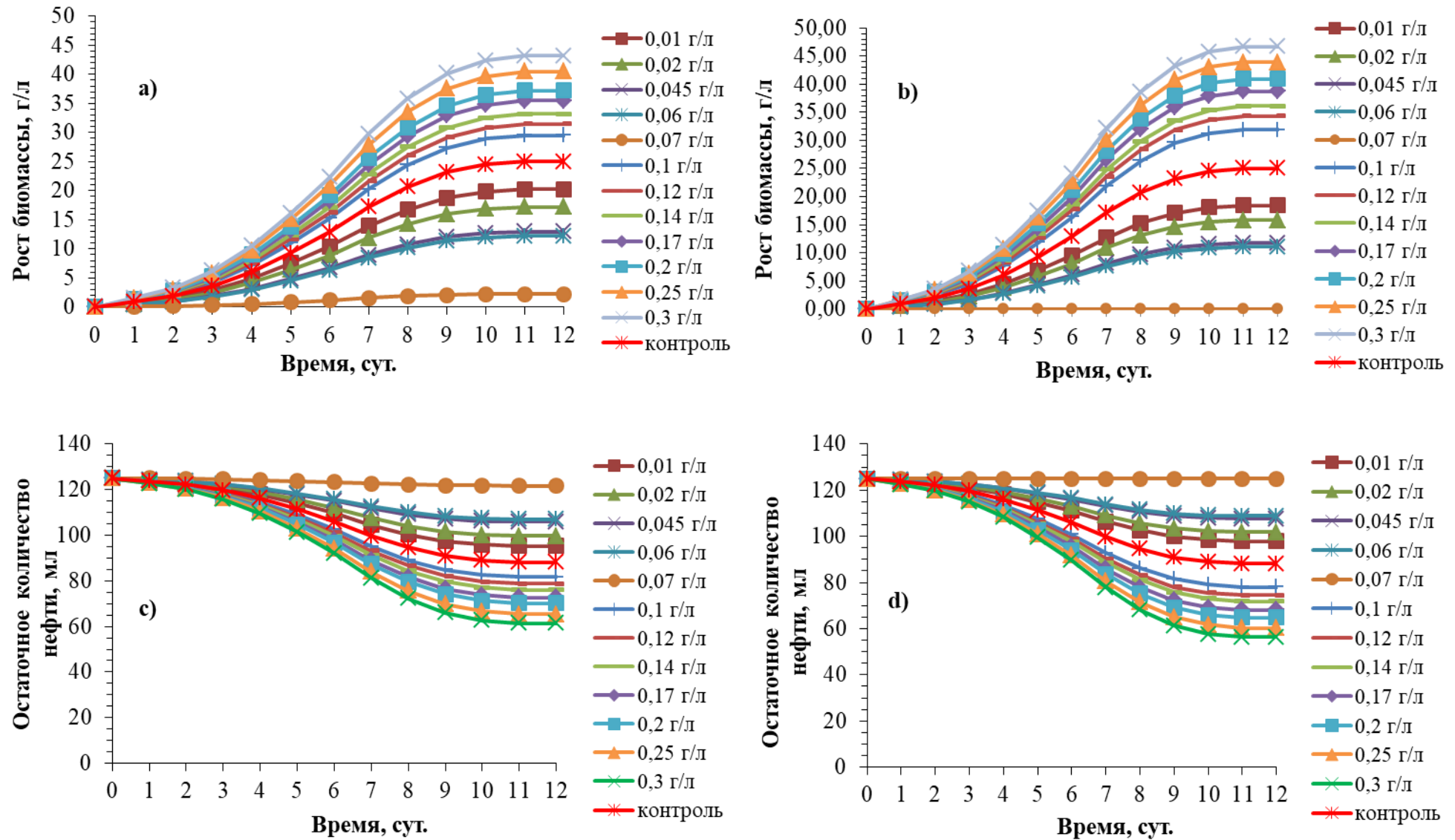


Рис. 8. Рост биомассы в присутствии КР4 (а), 4 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КР4 (с), 4 (д).

Fig. 8. Residual oil concentration in the presence CR4 (c), 4 (d) and residual oil concentration in the presence CR4 (c), 4 (d).

В **КР4** и **4** каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и *gc*tt-конфигурации. Поскольку максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками бактерий является мицеллярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул, то, очевидно, конформационное и конфигурационное состояние **КР4** и **4** не способствует образованию мицеллярных форм, способствующих проявлению соединением бактерицидных свойств в определенной зоне концентраций. Поэтому соединение **4**, в состав которого входит ион родия, проявляет более сильные бактерицидные свойства, чем его лиганд в свободном состоянии, поскольку в его состав входит пероксокомплекс Rh^{3+} . Ингибирующие свойства соединения **КР4** намного уменьшены также и за счет сопряжения НЭП атома фосфора с π - связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок $-P(Ph)_2$.

Таким образом, модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в ВНЭ в присутствии **КР1–КР4**, **1–4** показали, что они проявляют бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти и поэтому их можно рекомендовать как эффективные бактерициды при следующих условиях:

1) для **КР1**, **1** и **КР2**, **2** наивысшая бактерицидная активность наблюдается соответственно при 0,17 г/л и 0,1 г/л, составляя 88%, 100% и 94% и 100%. При этом ингибирование роста СВБ *Desulfobacter* происходит в зоне низких концентраций – в области 0,01–0,17 г/л и 0,01–0,09 г/л соответственно;

2) соединения **КР3** и **3** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в широкой области концентраций 0,02–0,24 г/л и одинаково высокая бактерицидная активность наблюдается для всех концентраций данного интервала (до 97%);

3) для соединений **КР4** и **4** бактерицидная активность наблюдается в узком интервале 0,045 г/л–0,07 г/л; наивысшая — при 0,07 г/л, составляя соответственно 91% и 100%.

С другой стороны, модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в ВНЭ в присутствии **КР1–КР4**, **1–4** показали, что при иных концентрациях данные соединения могут интенсифицировать рост СВБ, что является актуальным при переработке нефтешламов или иных нефтяных загрязнений. А именно:

1) для **КР1** и **1** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,17 г/л;

2) для **КР2** и **2** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,09 г/л;

3) для **КР3** и **3** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,02 г/л и выше 0,24 г/л;

4) для **КР4** и **4** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,045 г/л и выше 0,07 г/л.

Таким образом, использование соединений со свойствами **ПАВ** позволяет управлять процессами ингибирования и интенсификации роста СВБ *Desulfobacter* либо для безопасности производственных мощностей и качества продукции либо для безопасности окружающей среды.

Сравнение антиоксидантных свойств КР1-КР4, 1–4

Сравним между собой изменение концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в отобранных пробах в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и ЭИО в присутствии соединений КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3, КР4, 4, представленные в таблицах 1–5. Все вышеперечисленные соединения несут в себе макроциклическую платформу – тетрамерную каликсрезорциновую матрицу, находящуюся в конформации «конус» (КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3) или «кресло» (КР4, 4).

Процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в контрольном опытах при моделировании антиоксидантных свойств КР1, 1 (табл. 1) протекает интенсивно в течение всего двенадцатидневного цикла.

Таблица 1. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (ЭИО) при внесении КР1, 1

Table 1. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (EIO) when adding CR1, 1

Время, сутки	Контроль: $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КР1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	2,42/2,42	4,6/4,6	0/0	1,24/1,24	73,04	0/0	1,07/1,07	76,7
2	0,1/2,42	0,56/5,16	0,3/0,3	1,2/2,44	52,7	0,3/0,3	1,03/2,13	58,7
3	0,15/2,57	0,9/6,06	0,25/0,55	1,03/2,23	63,2	0,25/0,55	0,89/1,92	68,3
4	0,44/3,01	1,6/7,66	0,2/0,75	0,86/1,89	75,3	0,2/0,75	0,74/1,63	78,7
5	0,6/3,61	1,56/9,22	0/0,75	0,96/1,82	80,3	0/0,75	0,83/1,57	83,0
6	0,25/3,61	0,2/9,42	0,2/0,95	1,22/2,18	76,9	0,2/0,95	1,1/1,87	80,1
7	0,28/3,71	0,52/9,94	0,13/1,8	1,13/2,35	76,4	0,13/1,8	1,0/2,02	80,0
8	0,35/4,06	1,75/11,69	0,07/1,15	0,9/2,03	82,6	0,07/1,15	0,8/1,75	85,0
9	0,7/4,76	2,7/14,39	0/1,15	0,96/1,86	87,1	0/1,15	0,83/1,60	92,0
10	0,92/5,68	2,21/16,6	0,13/1,28	2,98/3,94	76,3	0,13/1,28	2,56/3,39	80,0
11	1,1/6,78	2,0/18,6	0,26/1,54	5/7,98	57,1	0,26/1,54	4,3/6,86	63,1
12	1,0/7,78	3,72/22,32	0/1,54	2,4/7,4	66,8	0/1,54	2,1/6,36	71,5

На 9 сутки $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ достигает 14,39 г/л и на 12 сутки увеличивается до $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ до 22,32 г/л, при этом остаточная $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$ составляет 7,78 г/л. Эти факты указывает на окисление ионов Fe^{2+} культурой *Desulfobacter*.

Для соединений КР1 и 1 при $\text{C} = 0,3$ г/л БА составляет соответственно 68% и 52%. В опытах в присутствии КР1 и 1 (табл. 2) процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в первые девять суток малоинтенсивен. На девятые сутки $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ достигает 1,86 г/л в присутствии КР1 и в присутствии 1 – 1,6 г/л. Торможение процесса превращения Fe^{2+} до Fe^{3+} происходит вследствие присутствия в среде КР1 и 1, поскольку последние вступают во взаимодействие с ионами Fe^{2+} .

В течение 9–12 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается вследствие уменьшения концентрации КР1 и 1 в культуральной среде. Из внесенных 32 г/л Fe^{2+} за 9 суток окислилось до Fe^{3+} 9,5 г/л в присутствии КР1 и

8,29 г/л — в присутствии **1**. Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **КР1** или **1**, благодаря чему тормозится процесс окисления.

Таким образом, соединение **1** проявляет **АА** в течение девятидневного цикла подобно **КР1**. Однако вследствие более жесткой структуры в виде молекулы-кавитанда для соединения **1** существует больше возможностей для взаимодействия с ионами Fe^{2+} с помощью разного рода связей, например, π -катионных взаимодействий. В то же время ионы родия, входящие в состав **1** и обладающие **БА**, могут также самостоятельно воздействовать на микробную клетку. Очевидно, при использовании **1** наблюдается двойное воздействие на клетки СВБ.

Данные таблицы 2, подтверждают вышесказанное: в опытных данных по сравнению с контролем восстанавливается меньшее количество S^{6+} . Внесение **КР1** и **1** тормозит процессы образования сероводорода, начиная с первых суток. Процесс торможения образования сероводорода приостанавливается на 8–10 сутки, что связано с выходом на стационарную фазу роста.

Таблица 2. Остаточная концентрация S^{6+} (г/л) в исследуемых пробах при внесении **КР1**, **1** в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Table 2. Residual concentration of S^{6+} (g/l) in the test samples when adding **CR1**, **1** in the process of oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Время, сутки	Остаточная концентрация S^{6+}		
	Контроль: $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)	Опыт (КР1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)	Опыт (1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)
1	1,592	1,021	0,878
2	1,302	0,979	0,842
3	1,302	0,446	0,384
4	1,302	0,335	0,288
5	1,293	0,323	0,278
6	1,278	0,312	0,269
7	1,222	0,299	0,257
8	1,126	0,261	0,224
9	1,126	0,214	0,184
10	1,124	0,207	0,178
11	1,119	0,198	0,171
12	0,734	0,198	0,171

ЭИО в присутствии **КР1** и **1** в большей степени проявляется на 4–10 сутки и достигает максимума на 9 сутки — соответственно 87% и 92% (табл. 1). Следовательно, соединения **КР1** и **1** обладают как бактерицидными, так и антиоксидантными свойствами, что позволяет применить их в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии).

Бактерицидная активность **КР3** и **3** при $\text{C} = 0,24$ г/л практически одинакова и составляет 97%. В присутствии **КР3** со 2 суток наблюдается процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} (табл. 3). На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} окислилось 10,66 г/л (в контроле – 11,36 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **КР3**, благодаря чему тормозился процесс окисления. На 7 сутки **ЭИО** падает до минимальных 6%. В течение

8–9 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается и **ЭИО** становится отрицательным. Особенность **КРЗ** состоит в том, что с 10 суток наблюдается увеличение **ЭИО** с 5% до 25% на 12 сутки.

В присутствии **3** (табл. 3) процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} также начинается со 2 суток, однако протекает менее интенсивно и $C_{\text{Fe}^{3+}}$ в отобранных пробах меньше, чем в присутствии **КРЗ**. На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} в присутствии **3** окислилось до ионов Fe^{3+} 9,16 г/л (в **контроле** – 11,36 г/л, а в присутствии **КРЗ** – 10,66 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **2**, благодаря чему тормозился процесс окисления. На 7 сутки **ЭИО** падает до 19% (в присутствии **КРЗ** до 6%). В течение 8-9 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается, однако **ЭИО** не становится отрицательным в отличие от **ЭИО** для **КРЗ** и составляет 7%. С 9-ых суток наблюдается увеличение **ЭИО** с 7% до 36% на 12 сутки.

Таблица 3. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) при внесении **КРЗ, 3**

Table 3. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (**EIO**) when adding **CR3, 3**

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КРЗ) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (3) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	0,62/0,62	2,22/2,22	0/0	0/0	100	0/0	0/0	100
2	0,26/0,88	2,14/4,36	0/0	1,38/1,38	68	0/0	1,19/1,19	73
3	0/0,88	2,22/6,36	0/0	1,56/2,94	54	0/0	1,34/2,53	60
4	0/0,88	1,9/8,26	0/0	2,14/5,08	38	0/0	1,84/4,37	47
5	0/0,88	2,6/10,86	0,1/0,1	1,84/6,92	36	0,1/0,1	1,58/5,95	45
6	0/0,88	0,2/11,06	0,12/0,22	1,94/8,86	20	0,12/0,22	1,67/7,62	31
7	0/0,88	0,3/11,36	0/0,22	1,8/10,66	6	0/0,22	1,55/9,16	19
8	0/0,88	0,6/11,96	0/0,22	1,7/12,36	-3	0/0,22	1,46/10,63	11
9	0/0,88	1/12,96	0/0,22	1,7/14,06	-8	0/0,22	1,46/12,09	7
10	0/0,88	1,8/14,76	0/0,22	0/14,06	5	0/0,22	0/12,09	18
11	0/0,88	2,56/17,32	0/0,22	0/14,06	19	0/0,22	0/0	30
12	0/0,88	1,44/18,76	0/0,22	0/14,06	25	0/0,22	1,19/1,19	36

Таким образом, в течение двенадцатидневного цикла роста микроорганизмов **ЭИО** в присутствии **КРЗ** и **3** имеет минимальные значения на 7–10 сутки. Очевидно, на первые 7 суток **АА** объясняется взаимодействием ионов Fe^{2+} с **КРЗ** за счет ковалентных связей или с **3**, образующего капсульные структуры, например, за счет π -катионных взаимодействий. В то же время ионы родия и образуемые парамагнитные частицы $\{(\text{Re}^{\bullet})^--(\text{Rh}^{3+})\}$ также самостоятельно воздействуют на микробную клетку, на, что указывают более высокие значения **ЭИО** для **3**, чем для **КРЗ**.

Увеличение $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на 8–9 сутки указывает, что число связанных молекул антиоксидантов с Fe^{2+} максимально и механизм связывания Fe^{2+} с **КРЗ** или **3** и дальнейший выход на стационарное количество содержания $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ (14,06 г/л и 12,09 г/л на 9–12 сутки соответственно) можно объяснить особенностями

воздействия на клетки СВБ фосфорильных групп в **КРЗ** либо фосфоновых групп в **З**. Например, структурированием клеток СВБ с дополнительными добавками антиоксидантов.

Бактерицидная активность **КР2** при $C = 0,3$ г/л составляет 32%. Антиоксидантная активность **КР3** и **КР2** имеют близкий характер (табл. 3 – 4).

С 1 суток в присутствии **КР2** наблюдается процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 10,78 г/л (в контроле – 11,6 г/л) и **ЭИО** падает до 7%. На 7 сутки процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} тормозится и начинает расти.

Таблица 4. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) при внесении **КР2**, 2

Table 4. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (**EIO**) when adding **CR2**, 2

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КР2) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (2) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	ЭИО, %
1	1,8/ 1,8	3,8/ 3,8	0,5/ 0,5	1,46/ 1,46	62	0,5/ 0,5	1,26/1,26	67
2	0,4/ 2,2	1,8/ 5,6	0,16/ 0,66	2,3/ 3,76	33	0,16/0,66	1,98/3,23	42
3	0,4/ 2,6	1,87/ 7,47	0,21/ 0,87	2/ 5,76	23	0,21/0,87	1,72/4,95	34
4	0,4/ 3	2,5/ 9,97	0,24/ 1,11	1,76/ 7,52	25	0,24/1,11	1,51/6,47	35
5	0,6/ 3,6	4,2/ 11,2	0/ 1,11	2,06/ 9,58	14	0/1,11	1,77/8,24	26
6	0/ 3,6	0,4/ 11,6	0/ 1,11	1,2/ 10,78	7	0/1,11	1,03/9,27	20
7	0,26/ 3,86	0,8/ 12,4	0,05/ 1,16	0,4/ 11,18	10	0,05/1,16	0,34/9,61	23
8	0,5/ 4,36	1,41/ 13,8	0,2/ 1,36	0,08/ 11,26	18	0,2/1,36	0,07/9,68	30
9	0,65/ 5,01	2,2/ 16	0,4/ 1,76	0/ 11,26	31	0,4/1,76	0/9,68	40
10	0,49/ 5,5	2,88/ 19	0,25/ 2,01	0/ 11,26	41	0,25/2,01	0/9,68	49
11	0,25/ 5,75	4,6/ 23,4	0/ 2,01	0/ 11,26	52	0/2,01	0/9,68	59
12	0/ 5,75	8/ 31,4	0/ 2,01	0/ 11,26	64	0/2,01	0/9,68	69

Особенность **КР2** состоит в том, что с 6 суток наблюдается увеличение **ЭИО** с 7% до 64% на 12 сутки. Таким образом, проявление антиоксидантных свойств **КР2** в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет точку минимума, как и для **КР3**, но не достигает отрицательного значения. Выход на стационарное количество содержания $C_{\Sigma Fe^{3+}}$ (11,26 г/л на 8 – 12 сутки) можно объяснить особенностями воздействия аминокислот на клетки СВБ, например, образованием мицеллярных форм с клетками СВБ, более стойких, чем при использовании **КР3**.

Бактерицидная активность **2** по сравнению с **КР2** при $C = 0,3$ г/л невысокая и составляет 17%. Однако в течение двенадцатидневного цикла роста микроорганизмов **ЭИО** в присутствии **2** по сравнению с данными по **ЭИО** в присутствии **КР2** выше на 5 – 13%, нарастая на 6 – 7-ые сутки.

Рассматривая кинетику превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} можно отметить, что процесс окисления в присутствии **2** также начинается с 1 суток, как и в присутствии **КР2**, однако $C_{Fe^{3+}}/C_{\Sigma Fe^{3+}}$ в отобранных пробах в присутствии **2** меньше. Очевидно, в присутствии **2** окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает менее

интенсивно и на 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окислилось до ионов Fe^{3+} 9,27 г/л (в **контроле** – 11,36 г/л, а в присутствии **КР2** – 10,78 г/л). На 7 сутки **ЭИО** падает до 20% (в присутствии **КР2** до 7%). Таким образом, проявление соединением **2** антиоксидантных свойств в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ также имеет точку минимума на 6-ые сутки, как и в присутствии **КР2**, причем с 7-ых суток **ЭИО** начинает усиливаться и к окончанию двенадцатидневного цикла составляет 69%.

Аналогично соединениям **КР1**, **1**, **КР3**, **3**, **КР2** антиоксидантная активность в присутствии **2** в первые 6–7 суток объясняется связыванием Fe^{2+} его молекулами. Выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато (9,68 г/л на 8–12 сутки) на 8-ые сутки объясняется уже другими факторами воздействия на процессы окисления, например, образование мицеллярных форм клетками СВБ, в состав которых могут входить Fe^{2+} и само вещество-добавка. В то же время пероксogруппа в составе **2** также будет воздействовать на микробные клетки.

Бактерицидная активность **КР4** при $C = 0,3$ г/л низкая, составляя 27%. Однако процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} наблюдается с 1 суток (табл. 5).

Таблица 5. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) при внесении **КР4**, **4**

Table 5. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (**EIO**) when adding **CR4**, **4**

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$		Опыт (КР4) $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$			Опыт (4) $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$		
	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	0,62/0,62	2,22/ 2,22	0/ 0	2,62/2,62	-40	0/ 0	2,25/ 2,25	-1
2	0,26/0,88	2,14/ 4,36	0/ 0	0,76/ 3,38	22	0/ 0	0,65/ 2,91	33
3	0/ 0,88	2/ 6,36	0/ 0	0,96/ 4,34	32	0/ 0	0,83/ 3,73	41
4	0/ 0,88	1,9/ 8,26	0/ 0	1,41/ 5,75	31	0/ 0	1,12/ 4,94	40
5	0/ 0,88	2,6/ 10,86	0/ 0	1,7/ 7,45	31	0/ 0	1,46/ 6,41	41
6	0/ 0,88	0,2/ 11,06	0/ 0	1,5/ 8,95	19	0/ 0	1,29/ 7,70	30
7	0/ 0,88	0,3/ 11,36	0/ 0	1,52/10,47	7	0/ 0	1,31/ 9,00	21
8	0/ 0,88	0,6/ 11,96	0/ 0	1,54/12,01	-0,4	0/ 0	1,32/10,33	14
9	0/ 0,88	1/ 12,96	0/ 0	1,56/13,57	-5	0/ 0	1,34/11,67	10
10	0/ 0,88	1,8/ 14,76	0/ 0	1,56/15,13	-3	0/ 0	1,34/13,01	12
11	0/ 0,88	2,56/ 17,32	0/ 0	0/ 15,13	12	0/ 0	0/ 13,01	25
12	0/ 0,88	1,44/ 18,76	0,56/0,56	0/ 15,13	19	0,56/0,56	0/ 13,01	31

На 8-ые сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 12,01 г/л (в **контроле** – 11,96 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступает в реакцию с **КР4**, благодаря чему тормозится окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . За 12 суток из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 15,13 г/л (в контроле – 18,76 г/л).

Бактерицидная активность **4** по сравнению с **КР4** при $C = 0,3$ г/л невысокая и составляет 13%. Невысокая она и по сравнению с соединениями **1** (52%) и **3** (97%). Бактерицидная активность в присутствии **2**, также содержащего пероксogруппу, при этой концентрации составляет 17%.

Рассматривая кинетику превращения Fe^{2+} до Fe^{3+} можно отметить, что процесс окисления в присутствии **4** также начинается с 1 суток, как и в присутствии **КР4**. Однако $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ в отобранных пробах в присутствии **4** меньше, чем в присутствии **КР4**. Таким образом, в присутствии **4** окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает менее интенсивно.

На 8 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} в присутствии **4** окислилось до ионов Fe^{3+} 10,33 г/л (в **контроле** – 11,96 г/л, а в присутствии **КР4** – 12,01 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **4**, благодаря чему тормозился процесс окисления. Со 2-ых на 7-ые сутки **ЭИО** усиливается, проходит максимум (41%) и на 9–10 сутки становится минимальным (10–12%). Но на 11–12-ый день повышается до 25%. Параллельно наблюдается выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато. За 12 суток из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 13,01 г/л (в **контроле** – 18,76 г/л, а в присутствии **КР4** – 15,13 г/л).

Сравнивая **ЭИО КР4** и **4** можно отметить следующие особенности. В присутствии **КР4** со 2-ых на 7-ые сутки **ЭИО** усиливается, проходит максимум (32%) и на 8–10 сутки становится отрицательным (–3%). С 10 на 12 сутки наблюдается рост **ЭИО** до 19%. Параллельно наблюдается выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато. В присутствии **4** в течение 12-ти дневного цикла роста бактерий **ЭИО** по сравнению с данными по **ЭИО** в присутствии **КР4** выше на 9–15% и разница значительна уже в 1-ые сутки. Однако оба значения отрицательные и, следовательно, наблюдается интенсивное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} в первые сутки. Со 2-ых по 6-ые сутки разница по значениям **ЭИО** между **4** и **КР4** колеблется на уровне 9–11%. На 9–10-ые сутки **ЭИО** становится максимальным (15%) и с 11-ых суток снижается. В конце двенадцатидневного цикла разница по значению **ЭИО** в присутствии **4** и **КР4** составляет 12%. Однако, проявление **4** антиоксидантных свойств в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет также точку минимума на 8–10-ые сутки, как и в присутствии **КР4**. Аналогично с 10-ых суток **ЭИО** начинает усиливаться и к окончанию двенадцатидневного цикла повышается.

Проявление антиоксидантных свойств **КР2–КР3** в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет точки минимума на 6–7 сутки. **КР4** наибольшие антиоксидантные свойства имеет на 7 сутки. В отличие от вышеперечисленных макрогетероциклов для **КР1** наблюдается значительная антиоксидантная активность в течение 12 дневного цикла. Таким образом, среди четырех макрогетероциклов **КР1** обладает наиболее значительными антиоксидантными свойствами.

Соединения **1–4** содержат в своем составе ионы родия в виде хлорокомплексов (**1–4**), а также пероксокомплексов (**2, 4**). Усиление антиоксидантных свойств очевидно объясняется двойным воздействием на клетки СВБ. Во-первых, ионы родия, входящие в состав комплексов, обладают бактерицидной активностью и могут самостоятельно воздействовать на микробную клетку. Во-вторых, строение соединений и входящих групп позволяет говорить о связывании Fe^{2+} с молекулами комплексов, например, с помощью π -катионных или водородных взаимодействий, или связей.

Модельные исследования по изучению кинетики окисления Fe^{2+} в ВНЭ в присутствии СББ *Desulfobacter* и **КР1, 1, КР2, 2, 4, 3** показали, что они проявляют антиоксидантные свойства, которые определяются их бактерицидной способностью. Поэтому их можно рекомендовать в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии) при следующих условиях:

а). Соединения **КР1, 1** в концентрации 0,3 г/л. При этом **КР1, 1** из исследованных соединений проявляют наибольшие антиоксидантные свойства.

б). Соединения **КР2, 2, 4** в концентрации 0,3г/л. Для соединений **КР2, 2** наблюдается неравномерный **ЭИО** в течение 12-дневного цикла по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но положительный. Для соединения **4** наблюдается небольшой **ЭИО** по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но плавный (на уровне 40 – 10%) и положительный в течение 11-дневного цикла. Следует отметить, что, по нашему мнению, незначительный **ЭИО** (-1%) в первый день 12-дневного цикла жизнедеятельности культуры СББ в присутствии соединения **4** не будет оказывать влияние на общий ход процесса.

в). Соединение **3** в концентрации 0,24 г/л. Для соединения **3** наблюдается неравномерный **ЭИО** в течение 12-дневного цикла по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но положительный.

Для соединений **КР3** и **КР4** соответственно на 8 – 9 сутки и 8 – 10 сутки наблюдаются отрицательные **ЭИО**. Это негативно скажется как на процессах подавления микробиологической коррозии, так и подавлении биodeградации нефти. Поэтому соединения **КР3** при концентрации 0,24г/л и соединение **КР4** при концентрации 0,3г/л не могут быть использованы как антиоксиданты и ингибиторы микробиологической коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительная оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств **КР1–КР4** и **1–4**, проведенная на примере процессов биodeградации нефти и процессов окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в присутствии СББ *Desulfobacter* показала, что вышеперечисленные свойства зависят от концентрации соединений и типа входящих в их состав функциональных групп. Наблюдается связь структурных характеристик соединений со способностью уменьшать или усиливать биodeградацию нефти либо ускорять или тормозить процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Важным элементом, влияющим на процессы роста культуры, является способность к агрегированию исследуемых веществ.

Родиевые комплексы на основе каликс[4]резорцинов по сравнению с лигандами-каликс[4]резорцинами в большинстве случаев проявляют более высокую бактерицидную и антиоксидантную активность. Для родиевых комплексов усиление бактерицидной и антиоксидантной активности объясняется двойным воздействием на микробную клетку, поскольку кроме структурных факторов, связанных со строением комплексов, сами ионы родия также обладают антибактериальными свойствами. Вхождение в состав

комплексов родия пероксид-ионов также усиливает их антимикробные свойства.

Одним из важных доводов в пользу использования родиевых комплексов на основе каликс[4]резорцинов в данных процессах можно привести тот факт, что для достижения высокого эффекта не требуется большое количество соединения. Например, на нефтепромыслах РТ в качестве бактерицида используется формалин, проявляющий активность 80÷85% при $C = 0,1$ г/л. По сравнению с формалином родиевые комплексы **1** и **2** (на основе **КР1** и **КР2** соответственно) при $C = 0,17$ г/л и $0,1$ г/л соответственно проявляют 100% бактерицидную активность. Родиевый комплекс **3** (на основе **КР3**) проявляет бактерицидную активность 97% в широкой области низких концентраций от $0,02$ г/л до $0,24$ г/л. При этом при низкой $C = 0,02$ г/л комплекса **3** бактерицидная активность также достигает 97%. Для родиевого комплекса **4** (на основе **КР4**) бактерицидная активность 100% наблюдается при очень низких концентрациях ($0,045$ г/л– $0,07$ г/л).

Вторым важным доводом в пользу использования родиевых комплексов является возможность сокращения времени биodeградации с трех-пяти лет до одного года, а в некоторых случаях до двух недель. Данный факт значительно удешевляет процессы биodeградации и, в частности, процессы очистки от нефтяных загрязнений воды и почвы (в зависимости от площади очищаемой территории).

Приведенные условия для использования соединений в качестве бактерицидов для уменьшения биodeградации нефти и ингибиторов микробиологической коррозии оборудования нефтепромыслов либо в качестве интенсификаторов роста СББ для переработки нефтеотходов позволяют рекомендовать их для применения в народном хозяйстве. Таким образом, использование соединений со свойствами ПАВ позволяет управлять процессами ингибирования и интенсификации роста СББ *Desulfobacter* либо для безопасности производственных мощностей и качества продукции либо для безопасности окружающей среды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of RTU MIREA with the support of the Ministry of Education and Science of Russia

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Беляев С.С., Борзенков И.А., Милехина Е.И. (1990). Развитие микробиологических процессов в пластовых водах нефтяных месторождений. *Микробиология*, 59(6), 1118–1126.
2. Сахно Т.В., Курашов В.М., Емельянов В.М., Кутлахметова А.Р., Гусева Е.В., Половняк В.К., Хайдарова Р.И. (2013). Бактерицидные и антиоксидантные свойства проксанола-168 в присутствии сульфатовосстанавливающих бактерий рода *Desulfobacter*. *Научно-технический вестник Поволжья*, (2), 56–61.
3. Медведева М.Л. (2005). *Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа*. М.: Нефть и газ РГУ нефти и газа.
4. Афанасьев Е.М., Ефременко В.Н. (2000). Защита нефтепродуктов от микробиологической коррозии. *Прикладная биохимия и микробиология*, 11(4), 152–156.
5. Муромец В.И., Наградова Н.К. (2004). Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении. *Биотехнология*, (1), 77–82.
6. Сорокин Г.М., Ефремов А.П., Саакян Л.С. (2002). *Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов*. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа.
7. Коханчик Я.А. (2019). Воздействие сульфатовосстанавливающих бактерий на объекты нефтегазового комплекса и методы подавления их жизнедеятельности. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 287(2), 34–39.
[https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2\)287\)-34-39](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2)287)-34-39)
8. Кириллов О.А., Кабанов А.Н., Савинков С.В. (2014). Экономическая эффективность переработки шламов нефтеперерабатывающего предприятия. *Успехи в химии и химической технологии*, XXVIII(10), 105–107.
9. Охрана окружающей среды в России: сборник статей. М.: Росстат, 2014. 78 с.
10. Guseva E.V., & Kutlahmetova A.R. (2019). The study of the effect of concentrations of calix[4]resorcinates and of rhodium complexes based on them on the processes of oil biodegradation. *Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration»*: collection of scientific articles, part 3. Beijing, China, P. 137–144.
11. Guseva E.V., & Kutlahmetova A.R. (2019). Chemical-biological modeling of bactericidal, antioxidant and inhibitory activity of hydroxyethoxy derivative calix[4]resorcine and of rhodium (III) complex based on it in the processes of biodegradation of oil. *Polish Journal of Science*, 1(15), 16–23.
12. Гусева Е. В., Кутлахметова А.Р. (2019). Гидроксизетокси-и аминопроизводные каликс[4]резорцинов и их комплексы с ионами родия в процессах биodeградации нефти сульфатовосстанавливающими бактериями рода *Desulfobacter*. *Проблемы и вопросы современной науки*, 2(3), Ч. 2, 49–53. <http://dx.doi.org/10.18411/pivsn-03-2019-19>
13. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т.В. (2021). Сравнительная характеристика бактерицидных свойств дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина и комплекса родия на его основе в процессах биodeградации нефти. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире». Казань: КНИТУ, С. 1817–1822.
14. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т.В. (2014). Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 2. Исследование влияния концентраций Р-функционализированных каликс[4]резорцинов на процесс биodeградации нефти культурой *Desulfobacter*. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(20), 14–17.
15. Гусева Е.В., Касимова Э.М., Егоров Г.В., Каюпов А.Р., Хаматгалимов А.Р., Хасаншин Р.А., Бурилов А.Р. (2010). Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным каликс[4]резорцином. *Журнал общей химии*, 80(3), 455–461.

16. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим каликс[4]резорцином. *Журнал неорганической химии*, 61(11), 1490–1499.
17. Гусева Е. В., Морозов В. И., Гаврилова Е. Л., Шаталова Н. И., Гришин Е.И. (2011). Взаимодействие трихлорида родия с *N*-функционализированным каликс[4]резорцином в ацетоне. *Журнал общей химии*, 81(10), 1585–1590.
18. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Половняк В.К. (2015). Комплексообразование родия и платины с *P*-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журнал неорганической химии*, 60(7), 908–916.
19. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р. (2014). Свойства *P*-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 1. Агрегационные свойства. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(20), 7–9.
20. Кутлахметова А.Р., Гусева Е.В. (2015). Свойства *N*-функционализированных каликсрезорцинов. *Вестник технологического университета*, 18(23), 7–9.
21. Guseva E., Ziganshina M.R., Isakov D.R., & Mendelson V.A. (2020) Aggregation properties of *p*- and *n*-functionalized calix[4]resorcine in water/oil emulsion in the presence of sulfate reducing desulfobacter bacteria. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 905(012033), https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2020MS&E..905a2033G/doi:10.1088/1757-899X/905/1/012033, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/905/1/012033/pdf> (дата обращения 22.08.2021).
22. Шарло Г. (1969). *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2-х частях*. М.: Химия.
23. Гусева Е.В., Морозов В.И., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Гришин Е.И. (2012). Взаимодействие трихлорида родия с *N*-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журнал общей химии*, 82(10), 1233–1243.
24. Гусева Е.В., Ситало А.В., Галимзянова Л.Р. (2015). Прогнозирование биологической активности комплексов родия на основе диоксидинитробензофуроксана. *Вестник технологического университета*, 18(10), 17–18.

References:

1. Belyaev, S.S., Borzenkov, I.A., & Milekhina, E.I. (1990). Development of microbiological processes in reservoir waters of oil fields. *Microbiology*, 59(6), 1118–1126 (in Russ.).
2. Sakhno, T.V., Kurashov, V.M., Emelyanov, V.M., Kutlakhmetova, A.R., Guseva, E.V., Polovnyak, V.K., & Khaidarova, R.I. (2013). Bactericidal and antioxidant properties of proxanol-168 in the presence of sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobakter*. *Scientific and technical bulletin of the Volga region*, (2), 56–61 (in Russ.).
3. Medvedeva, M.L. (2005). *Corrosion and equipment protection in oil and gas processing*. Moscow: Oil and Gas, Russian State University of Oil and Gas (in Russ.).
4. Afanasyev, E.M., & Efremenko, V.N. (2000). Protection of petroleum products from microbiological corrosion. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 11(4), 152–156 (in Russ.).
5. Muromets, V.I., & Nagradova, N.K. (2004). Biological damage to oil and oil products and their protection during transport and storage. *Biotechnology*, (1), 77–82 (in Russ.).
6. Sorokin, G.M., Efremov, A.P., & Saakiyan, L.S. (2002). *Corrosion-mechanical wear of steels and alloys*. Moscow: Publishing House of Oil and Gas of the Russian State University of Oil and Gas (in Russ.).
7. Kokhanchik, Ya. A. (2019). The impact of sulfate-reducing bacteria on the objects of the oil and gas complex and methods of suppressing their vital activity. *Environmental protection in the oil and gas complex*, 287(2), 34–39 (in Russ.). [https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2\)287\)-34-39](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2)287)-34-39)

8. Kirillov, O.A., Kabanov, A.N., & Savinkov, S.V. (2014). Economic efficiency of oil refinery sludge processing. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, XXVIII(10), 105–107 (in Russ.).
9. Environmental protection in Russia: collection of articles. M.: Rosstat, 2014. 78 p. (in Russ.).
10. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). The study of the effect of concentrations of calix[4]resorcines and of rhodium complexes based on them on the processes of oil biodegradation. *Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration»: collection of scientific articles*, part 3. Beijing, China, P. 137–144.
11. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). Chemical-biological modeling of bactericidal, antioxidant and inhibitory activity of hydroxyethoxy derivative calix[4]resorcine and of rhodium (III) complex based on it in the processes of biodegradation of oil. *Polish Journal of Science*, 1(15), 16–23.
12. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). Hydroxyethoxy and amino derivatives of calix [4] resorcines and their complexes with rhodium ions in the biodegradation of oil by sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobacter*. *Problems and issues of modern science*, 2(3), part 2, 49–53 (in Russ.). <http://dx.doi.org/10.18411/pivsn-03-2019-19>.
13. Guseva, E.V., Kutlahmetova, A.R., & Sakhno, T.V. (2021). Comparative characteristics of bactericidal properties of diphenylphosphine-containing calix [4] resorcine and of rhodium complex based on it in oil biodegradation. *Materials of the All-Russian scientific conference with international participation "Innovative technologies for environmental protection in the modern world."* Kazan: KNITU, P. 1817–1822 (in Russ.).
14. Guseva, E.V., Kutlahmetova, A.R., & Sakhno, T.V. (2014). Properties of P- functionalized calix[4]resorcines. Part 2. Investigation of the effect of the concentrations of P-functionalized calix[4] resorcines on the process of oil biodegradation by the *Desulfobacter* culture. Influence of P-functionalized calix[4]resorcines concentration on biodegradation process by *desulfobacter* culture. *Bulletin of Kazan Technological University*, 17(20), 14–17 (in Russ.).
15. Guseva E.V., Kasymova E.M., Egorov G.V., Kayupov A.R., Khamatgalimov A.R., Khasanshin R.A., & Burilov A.R. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with Oxyethylated Calix[4]resorcinarene. *Russian Journal of General Chemistry*, 80 (3), 478–484. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363210030199>
16. Guseva E.V., Buslaeva T.M., & Polovnyak V.K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1436–1444. <https://doi.org/10.1134/s0036023616110085>
17. Guseva E.V., Morozov V.I., Gavrilova E.L., Shatalova N.I., & Grishin E.I. (2011). Interaction of Rhodium Trichloride with N-Functionalized Calix[4]resorcinol in Acetone. *Russian Journal of General Chemistry*, 81(10), 2039–2044. <https://doi.org/10.1134/S107036321110001X>
18. Guseva E.V., Buslaeva T.M., & Polovnyak V.K. (2015). Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 60(7), 823–831. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070062>
19. Kutlahmetova A.R., & Guseva E.V. (2014). Properties of P- functionalized calix[4]resorcines. Part 1. Aggregation properties. *Bulletin of Kazan Technological University*, 17 (20), 7-9 (in Russ.).
20. Kutlahmetova A.R., & Guseva E.V. (2015). Properties of N- functionalized calix[4]resorcines. *Bulletin of the Technological University*, 18(23), 7–9 (in Russ.).
21. Guseva E., Ziganshina M.R., Isakov D.R., & Mendelson V.A. (2020) Aggregation properties of p- and n-functionalized calix[4]resorcine in water/oil emulsion in the presence of sulfate reducing *desulfobacter* bacteria. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 905(012033), https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2020MS&E..905a2033G/doi:10.1088/1757-899X/905/1/012033, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/905/1/012033/pdf> (дата обращения 22.08.2021).

22. Charlot G. (1969). *Analytical chemistry methods. Quantitative analysis of inorganic compounds*: in 2 parts. M.: Chemistry (in Russ.).
23. Guseva E.V., Morozov V.I, Zinkicheva T.T., Voloshina A. D., & Grishin E.I. (2012). Complexes of Rhodium (III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(8), 1323–1333. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>
24. Guseva E. V., Sitalo A.V., & Galimzyanova L.R. (2015). Prediction of the biological activity of rhodium complexes based on dioxidinitrobenzofuroxan. *Bulletin of the Technological University*, 18(10), 17–18 (in Russ.).



Синтез и изучение сорбционных свойств субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) по отношению к ионам меди(II) и серебра(I)

*Р. Р. Ильясова, А. А. Гилимханова, Р. А. Шакирова,
И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, Уфа, Россия, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.; после доработки: 14.05.2022 г.; принята в печать: 23.05.2022 г.

Аннотация – Изучена возможность химического синтеза субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с размером частиц 5 – 7 микрон. Исследованы сорбционные характеристики полученного вещества по отношению к ионам меди(II) и серебра(I). Показана возможность применения гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в качестве диспергирующего агента с целью стабилизации размера частиц полученного гексацианоферрата(II) железа(III) в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси в системе $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$. Установлено, что механизм сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ частицами субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) мономолекулярный и описывается моделью Лэнгмюра. Оптимизация условий сорбции вышеуказанных ионов частицами синтезированного гексацианоферрата(II) железа(III) позволила достичь высокой сорбционной эффективности по отношению к изученным ионам и составила для ионов $\text{Cu}(\text{II})$ 91,1% и $\text{Ag}(\text{I})$ 88,2%. Установлена высокая сорбционная активность полученного сорбента $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$, что не уступает литературным данным.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная эффективность, частицы субмикронного размера, диспергирующий агент.

Utilization and biodegradation of wastes

Study of the possibility of synthesis of stable submicron iron hexacyanoferrate and its application for sorption extraction $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$

Rimma R. Ilyasova, Aigiza A. Gilimhanova, Raushaniya A. Shakirova, Ismail A. Massalimov, and Akhat G. Mustafin

Bashkir State University, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Received: April 4, 2022; Revised: May 14, 2022; Accepted: May 23, 2022

Abstract – The possibility of chemical synthesis and sorption properties of submicron iron hexacyanoferrate $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ with a particle size of 5-7 microns with respect to $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ ions are investigated. The possibility of using sodium hydrotartate $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ as a stabilizer of the particle size of the resulting iron hexacyanoferrate is shown. It is established that the sorption of the studied metal ions by particles of submicron iron hexacyanoferrate is described by the Langmuir model. Optimization of the sorption conditions allowed us to achieve a high sorption activity of submicron iron hexacyanoferrate with respect to the specified ions $\text{Cu}(\text{II})$ 91,1%, $\text{Ag}(\text{I})$ 88,2%. The high sorption efficiency of the obtained submicron iron hexacyanoferrate was revealed in comparison with the corresponding literature data.

Keywords: sorption, sorption efficiency, submicron particles, dispersing agent.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время металлургический комплекс России испытывает сложности: сокращение инвестиций в развитие минерально - сырьевой базы и соответственно уменьшение разведанных запасов полиметаллических руд, в том числе, содержащих ионы меди(II) и серебра(I). При этом область применения соединений меди и особенно серебра в промышленности постоянно увеличивается, что приводит к повышенному спросу на указанные вещества. Решением данной проблемы могла бы стать переработка вторичного сырья (промышленных сточных вод), содержащего ионы меди и серебра. Во многих случаях степень извлечения меди и серебра из промышленных жидких отходов довольно высока, чем при использовании первичного сырья: снижается количество стадий при получении конечного продукта, а также энергоемкость процесса [1–5].

С другой стороны, процесс добычи и промышленной переработки полиметаллических руд часто связан с образованием большого количества промышленных отходов в различном агрегатном состоянии, в частности, жидком. Промышленные жидкие отходы переработки руд содержат цветные, редкие и благородные металлы, нередко в значительных количествах и их можно квалифицировать как «техногенные месторождения». Дальнейшее накопление подобных отходов опасно ухудшением экологической ситуации. В связи с этим актуальным становится вопрос создания новых экологически чистых технологий переработки полезных ископаемых, ориентированных на их максимально полное использование, включающее комплексное использование отходов переработки полиметаллических руд с целью получения ценного сырья для дальнейшего применения в различных отраслях науки и промышленности [6–8].

Комплексное извлечение ценных металлов, в том числе $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, из промышленных сточных вод, возможно только при использовании эффективных способов, например, таких как, электролиз, экстракция, сорбция. Особое место в технологии переработки объектов с низким содержанием полезных компонентов, содержащихся в промышленных сточных водах предприятий, занимают сорбционные процессы с применением различных сорбентов природного и синтетического происхождения. Преимуществами сорбции являются: высокая селективность при извлечении следов органических

и неорганических веществ из многокомпонентных смесей, гибкость в регулировании селективности процесса путем изменения кислотности среды, температуры и т.д.; простота технологического процесса; возможность реализации непрерывного автоматизированного сорбционного процесса. При этом для использования материалов в качестве сорбентов необходима их выраженная сорбционная эффективность, экологическая безопасность, доступность, простота синтеза в случае использования синтетических сорбентов, высокая селективность извлечения компонентов смеси [9].

В настоящее время в науке и промышленности применяются различные сорбенты: глинистые материалы, биосорбенты, волокнистые угли, гексацианоферраты переходных металлов, оксиды и пероксиды металлов и т.д. [1–8,11–19]. Высокой селективностью при извлечении ионов металлов, безопасностью для окружающей среды, сорбционной активностью отличаются гексацианоферраты переходных металлов: железа, никеля [11, 19].

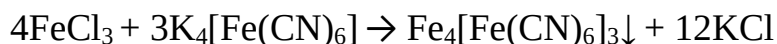
Однако используемые в настоящее время сорбенты недостаточно эффективны. Кроме того, существующие технологии сорбционного извлечения требуют высоких затрат энергии и материалов. Достижения физической химии и нанотехнологий могли бы внести вклад в решение указанных проблем. В частности, интерес ученых и технологов в последнее время направлен на разработку сорбентов с размером частиц, близким к нано- и субмикронному диапазону (10^{-5} – 10^{-7} м), обладающих, как известно, повышенной сорбционной активностью [12, 13, 16].

Данная работа посвящена изучению возможности синтеза сорбента на основе гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц (5 – 7 микрон) с помощью известной в неорганической химии реакции взаимодействия хлорида железа(III) FeCl_3 с желтой кровяной солью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в солянокислом растворе, а также исследование сорбционных характеристик синтезированного вещества по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ с целью дальнейшего применения материала в качестве высокоэффективного сорбента при температурах сорбции, близких к комнатным, в сорбционной среде, близкой к нейтральной.

В результате проведенных экспериментов подобраны оптимальные условия синтеза гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц, установлены факторы, влияющие на сорбцию ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ частицами полученного $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Для оценки эффективности полученного сорбента проведено сравнение его сорбционных свойств с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ реакцию проводили в растворе соляной кислоты при комнатной температуре, в которой растворяли необходимое количество хлорида железа(III) и желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по методике получения полностью замещенного продукта, изложенной в работах [20, 21]. Растворимость в воде полученного вещества $1,4 \times 10^{-4}$ /100 мл, т.е. полученное вещество практически нерастворимо в воде.



В качестве стабилизатора размера частиц использовали растворимую в воде соль винной кислоты гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Полученный осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ промывали, сушили при комнатной температуре, измельчали с помощью лабораторного миксера, измеряли размер полученных частиц вещества.

Распределение размера частиц полученного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ проанализировано с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего определять размеры частиц веществ в диапазоне от 10 нм до 300 мкм, что обеспечивает высокую точность анализа за короткое время в режиме реального времени.

Сорбционное концентрирование ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ проводилось в режиме статической сорбции по известной методике [22].

Статическую сорбцию проводили следующим образом: в коническую колбу помещали гексацианоферрат (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в качестве сорбента, добавляли модельные водные растворы $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ в виде водорастворимых солей меди (II) и серебра (I). После проведения сорбции и отделения осадка в фильтрате определяли остаточное содержание $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$.

Эффективность сорбции исследовали по измерению степени извлечения R (%) и величины сорбции α (мг/г) по известным формулам:

$$R = [C - C_p / C] \cdot 100\%$$

$$\alpha = (C - C_p) V / m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации сорбируемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л)

V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г

Содержание ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ в фильтрате после проведения сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр АА - 7000 (Шимадзу). Атомно-абсорбционное определение изученных ионов проведено при электротермическом способе атомизации пробы. Условия определения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения анализа на содержание ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ при электротермическом способе атомизации исследуемого образца

Table 1. Conditions for the analysis of the content of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ in the electrothermal method of atomization of the test sample

Элемент	Длина волны, нм
$\text{Cu}(\text{II})$	324,8
$\text{Ag}(\text{I})$	328,1

Стандартные растворы соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ готовили разбавлением государственных стандартных образцов с концентрацией 100 мкг/мл бидистиллированной водой. Для приготовления водных растворов солей меди и

серебра использовали: ГСО 10496-2011 ионов меди (II), ГСО 8430-2011 ионов серебра (I).

Оценка погрешности результатов атомно-абсорбционного анализа образцов проведена с использованием критериев Стьюдента (t) и уровня значимости (p). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий синтеза на размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Для поиска оптимальных условий синтеза гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в качестве факторов, влияющих на размер частиц были изучены: природа и концентрация кислот, концентрация FeCl_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в смеси $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{кислота}$; влияние стабилизатора размера частиц – гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ на размер частиц продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

а) Влияние природы кислоты

На рисунке 1 приведена зависимость размера частиц гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от природы кислоты: (а) – результаты эксперимента без добавления стабилизатора размера частиц; (б) – в присутствии стабилизатора размера частиц гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Видно, что наименьший размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ около 7 мкм наблюдался в присутствии в системе $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{кислота}]$ соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л, в присутствии стабилизатора размера частиц $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. В то же время проведение синтеза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ без введения стабилизатора размера частиц в той же системе приводило к увеличению размера частиц, размер частиц гексацианоферрата (II) железа (III) при этом составил около 12 мкм. Поэтому дальнейший синтез $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ проводили в растворе 1М соляной кислоты.

Обладая высокой поверхностной активностью, субмикронные частицы полученного $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ стремятся к образованию крупных ассоциатов, что в результате может привести к потере физико-химической активности частиц, включая сорбционную. Поэтому для стабилизации размера частиц полученного вещества $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ был введен диспергирующий агент. В качестве стабилизатора размера частиц в химии высокодисперсных частиц обычно используют органические кислоты и их соли, спирты, высокомолекулярные соединения и др. Авторами в качестве стабилизатора размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ предложен гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рис.1, 2)

б) Влияние диспергирующего агента

На рисунке 2 приведена зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ к общему объёму раствора. Видно, что минимальный размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ около 5 мкм наблюдался при соотношении гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ к общему объёму раствора 1:1000.

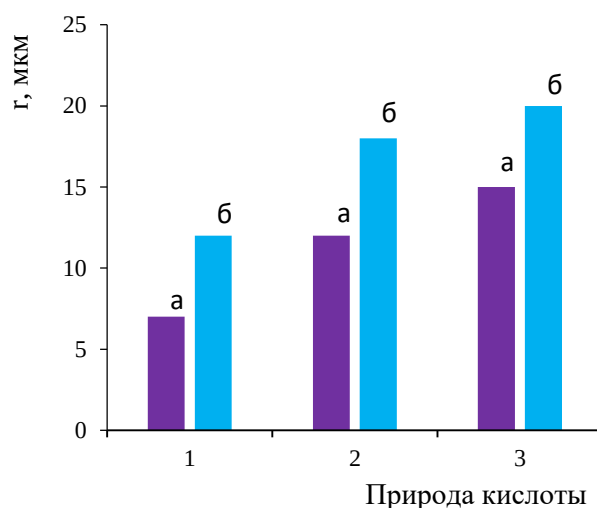


Рис. 1. Зависимость размера частиц гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от природы кислоты, концентрация соли железа(III) 5 моль/л, 1 – 1 моль/л HCl, 2 – 1 моль/л HCOOH, 3 – 1 моль/л CH₃COOH, а – со стабилизатором размера частиц NaHC₄H₄O₆ (соотношение 1:1000 к объему реакционной смеси $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$; б – без стабилизатора размера частиц NaHC₄H₄O₆.

Fig. 1. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size from the type of the acid in the initial solution, the initial iron salt concentration is 5 mol/l, 1 – 1 mol/l HCl, 2 – 1 mol/l HCOOH, 3 – 1 mol/l CH₃COOH, а - with particle size stabilizer NaHC₄H₄O₆ (ratio 1:1000 to the volume of the reaction mixture $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$; б - without particle size stabilizer NaHC₄H₄O₆.

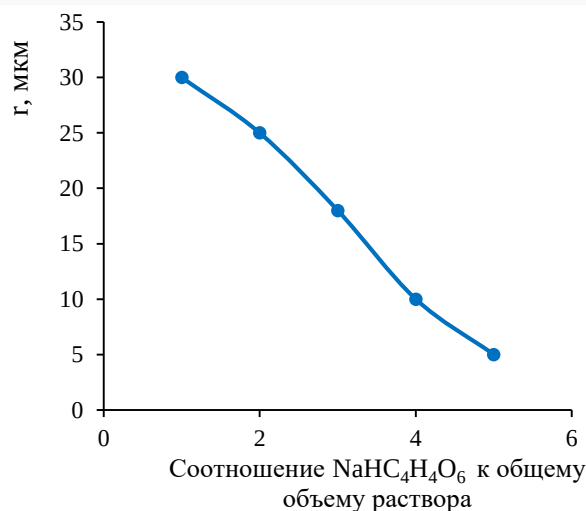


Рис.2. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения гидротартрата натрия NaHC₄H₄O₆ к общему объему смеси $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$ на рисунке: 1 – 1/100, 2 – 1/250, 3 – 1/500, 4 – 1/750, 5 – 1/1000.

Fig. 2. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size from the ratio NaHC₄H₄O₆ to the total volume of the mixture $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$ on the fig: 1 – 1/100, 2 – 1/250, 3 – 1/500, 4 – 1/750, 5 – 1/1000.

в) Влияние концентрации соляной кислоты

Приведенная на рисунке 3 зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации соляной кислоты позволяет сделать выводы, что с ростом

содержания соляной кислоты в системе $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$ размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ увеличивается от [6–7] мкм до $\sim [48 - 50]$ мкм. Таким образом, оптимальной концентрацией HCl , при которой наблюдался наименьший размер частиц продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, явилась концентрация соляной кислоты 1 моль/л.

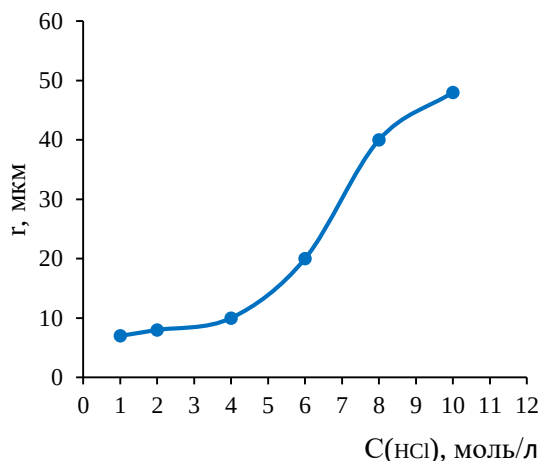


Рис. 3. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации HCl , моль/л, концентрация соли железа (III) 5 моль/л.

Fig. 3. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size on the HCl concentration in the initial solution, the initial iron salt concentration is 5 mol/l.

г) Влияние концентрации FeCl_3

По данным, приведенным на рисунке 4 видно, что с увеличением концентрации FeCl_3 наблюдается увеличение размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Наименьший размер 3 мкм частиц наблюдался при концентрации соли железа 2,5 М. Однако при данной концентрации наблюдался небольшой выход продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, образовывался мутный раствор. В то время, как в случае применения для синтеза раствора 5М FeCl_3 выпадал осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в большом количестве, выход продукта увеличивался. При этом размер частиц вещества составил около 6 – 7 мкм.

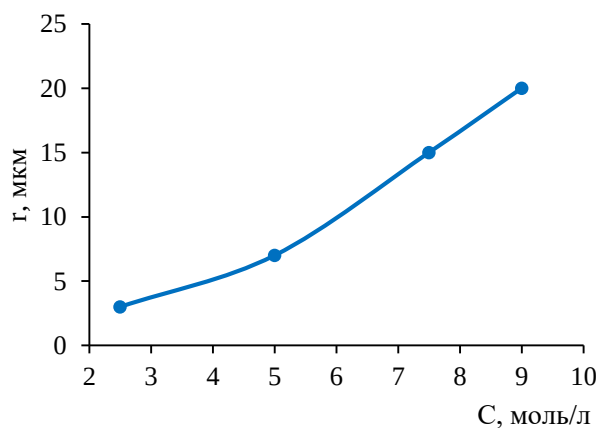


Рис.4. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации FeCl_3 .

Fig. 4. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size on the FeCl_3 concentration in the initial solution.

д) Влияние концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$

На рисунке 5 приведена зависимость размера частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ - желтой кровяной соли. Видно, что наименьший размер частиц 5–7 мкм наблюдался при концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ 2,5 моль/л.

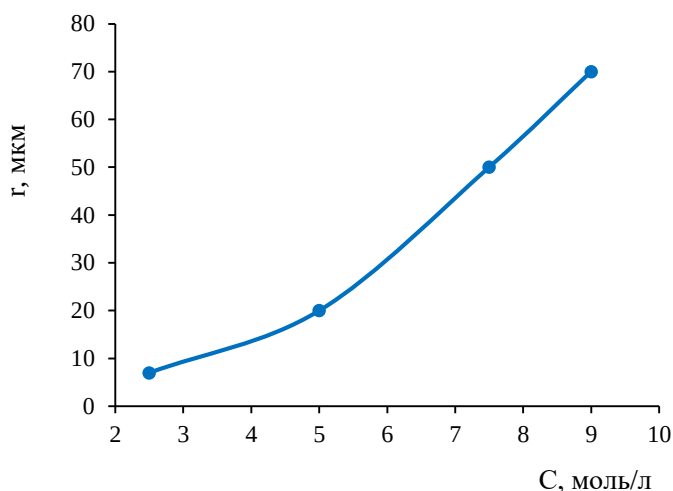


Рис.5. Зависимость размера частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$, моль/л.

Fig. 5. Dependence of the $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ particle size on the $K_4[Fe(CN)_6]$ concentration in the initial solution.

При установленных оптимальных условиях синтеза: 20°C в системе [5 моль/л $FeCl_3$ – 2,5 моль/л $K_4[Fe(CN)_6]$ – 1 моль/л HCl] с добавлением диспергирующего агента $NaHC_4H_4O_6$ в соотношении к объему реакционной смеси 1:1000, был получен сорбент с размером частиц 1-50 мкм с максимумом 7-8 мкм (рис.6).

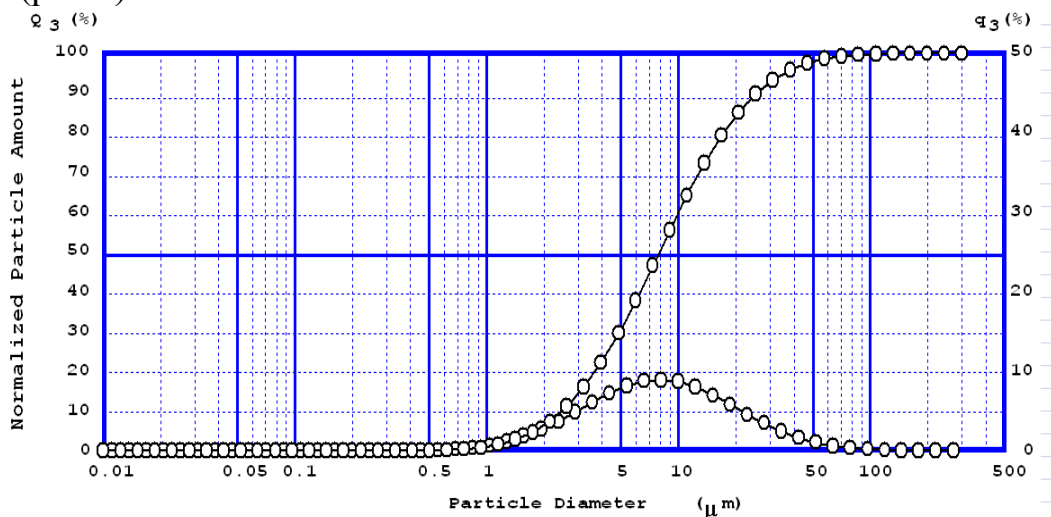


Рис.6. Интегральное и дифференциальное распределение частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ по размерам (мкм).

Fig. 6. Integral and differential size distribution of $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ particles (μm).

Влияние условий сорбционного извлечения ионов $Cu(II)$, $Ag(I)$ частицами $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Для оценки сорбционных свойств полученного материала $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ были экспериментально подобраны оптимальные условия сорбции по

отношению к ионам Cu(II) , Ag(I) , установлен механизм сорбции. В качестве сорбента по отношению к указанным ионам изучен $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$, полученный в следующих условиях синтеза: 20°C в системе 5 моль/л FeCl_3 – 2,5 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ – 1 моль/л HCl , диспергирующий агент $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в соотношении к объему реакционной смеси 1:1000, размером частиц сорбента составил 1-50 мкм с максимумом на кривой 7-8 мкм.

а) Время достижения сорбционного равновесия (время контакта фаз)

Исследование кинетики сорбции ионов Cu(II) , Ag(I) из водных растворов частицами гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ показало, что время достижения сорбционного равновесия составило 30 минут (рисунок 7).

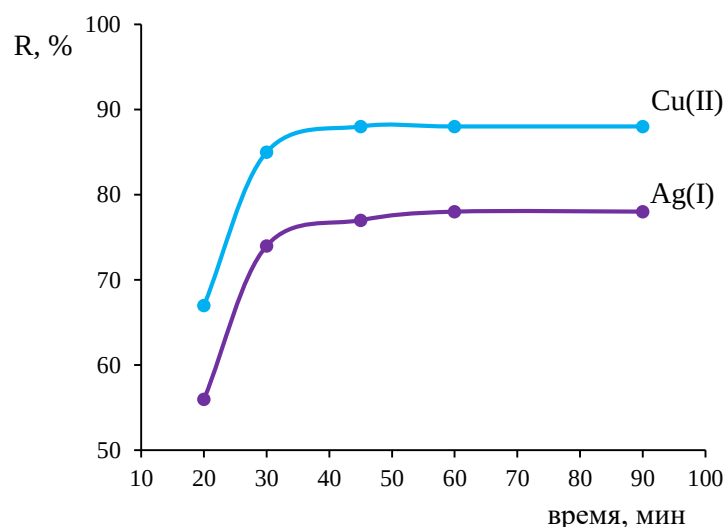


Рис.7. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами субмикронного $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ от времени установления сорбционного равновесия при 20°C .

Fig. 7. Dependence of the degree of extraction of Cu(II) , Ag(I) by submicron $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ particles on the time of establishing sorption equilibrium at 20°C .

б) Влияние кислотности среды на сорбцию ионов

Зависимость степени извлечения от кислотности среды изученных металлов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ имеет экстремальный характер с максимумом при $\text{pH } 6,0 - 6,2$ для изученных ионов (рисунок 8). Можно предположить, что в области низких pH происходит конкуренция за сорбционные центры между ионами Cu(II) , Ag(I) и H(I) . С увеличением pH возрастает количество сорбционных центров на поверхности сорбента, что приводит к увеличению степени извлечения ионов. В щелочной среде происходит образование гидроксида меди (II) и оксида серебра (I) и блокирование сорбционных центров на поверхности $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$.

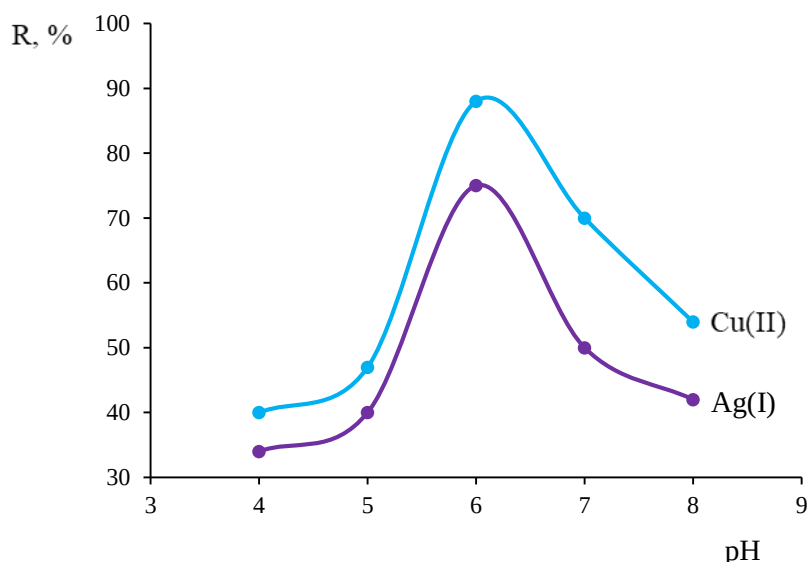


Рис.8. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) от pH сорбции частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C.

Fig. 8. Dependence of the degree of extraction of Cu(II), Ag(I) on the pH of sorption by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles at 20°C.

в) Влияние температуры сорбции

Исследование зависимости эффективности сорбции ионов Cu(II), Ag(I) от температуры сорбции показало, что с увеличением температуры от 20°C до 60°C степень извлечения заметно снижается, что свидетельствует о протекании физической сорбции обратимого характера, что важно для осуществления процессов десорбции ионов с поверхности сорбента (рис.9).

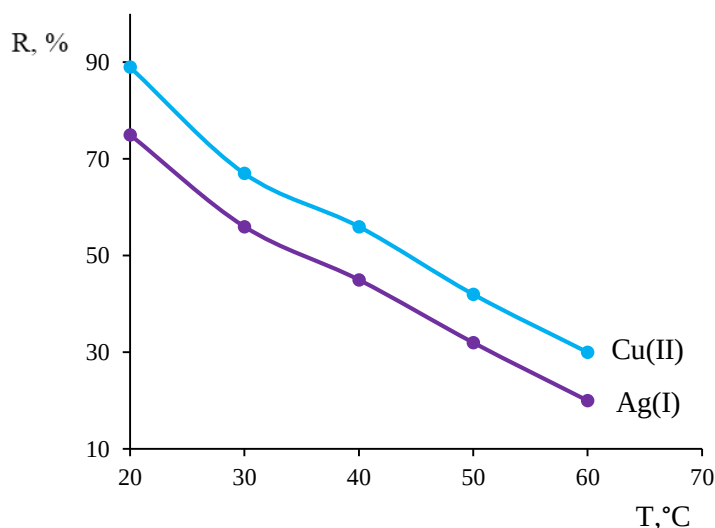


Рис.9. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) от температуры сорбции частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Fig. 9. Dependence of the degree of extraction of Cu(II), Ag(I) on the temperature of sorption by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles.

з) Соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей Cu(II), Ag(I)

На рисунке 10 приведена зависимость степени извлечения ионов Cu(II), Ag(I) от соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей Cu(II) и Ag(I). Установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и водных объёмов растворов солей Cu(II) и Ag(I) является 1:25.

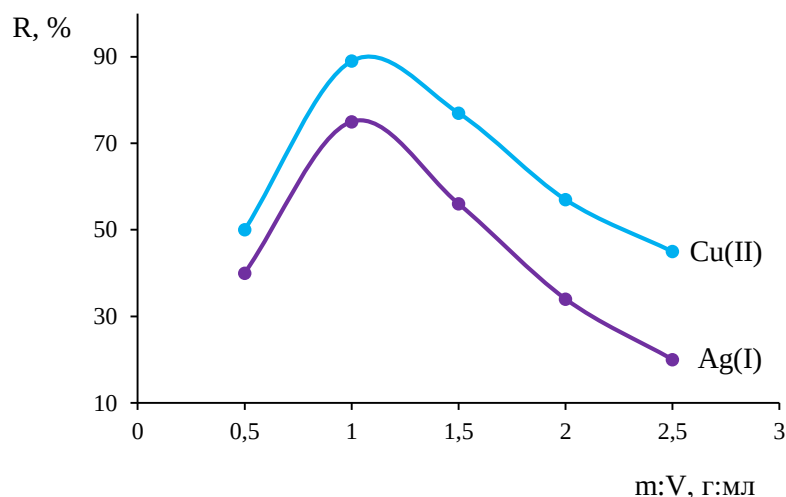


Рис.10. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов при 20°C.

Fig. 10. Dependence of the degree of extraction of Cu(II) and Ag(I) particles of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ from the ratio of the mass of the sorbent and the volume of aqueous solutions of metal salts at 20°C.

Механизм сорбции

Анализ изотерм сорбции показал, что они являются изотермами Лэнгмюровского типа, значит механизм сорбции - мономолекулярный, что свидетельствует о том, что сорбционно-активные центры обладают равной энергией сорбции (рисунок 11).

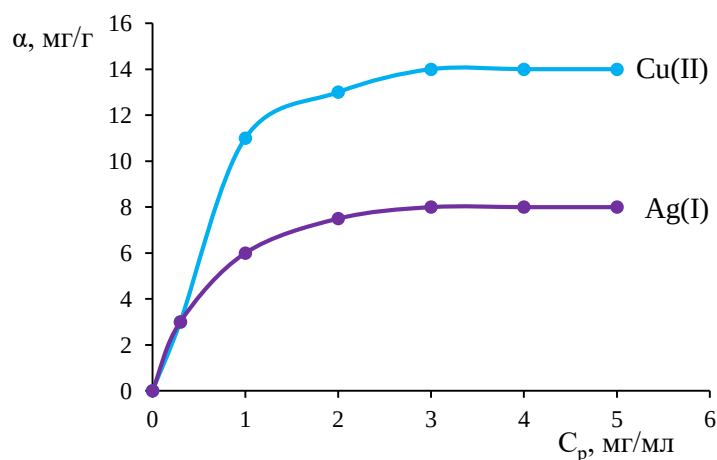


Рис. 11. Изотермы сорбции Cu(II) и Ag(I) из водных растворов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C.

Fig. 11. Isotherms of Cu(II) and Ag(I) sorption from aqueous solutions by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles at 20°C

Константы, приведённые в таблице 2, определены по формуле:

$$1/\alpha = 1/S + 1/K_L \times S \times C_p$$

где α – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, мг/мл; K_L – константа изотермы Лэнгмюра; S – максимальная емкость сорбента, мг/г.

Таблица 2. Константы изотерм Лэнгмюра
Table 2. Langmuir isotherm constants

Ион металла	K_L	$1/K \times S$	R^*
Cu(II)	20,5	0,04	0,998
Ag(I)	17,2	0,03	9,998

* R – коэффициент корреляции

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные условия сорбции: pH 6,0 – 6,2; температура 20°C, время установления сорбционного равновесия 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей тяжелых металлов 1 г : 25 мл.

Следует отметить, что при оценке сорбционной активности сорбента необходимо учитывать ряд факторов: высокую степень извлечения ионов, доступность и экономичность синтеза сорбента, энергоёмкость сорбционного процесса, возможность переработки отходов сорбции.

В таблице 3 приведены значения степени извлечения изученных ионов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, а также литературные данные.

Таблица 3. Степень извлечения R ионов Cu(II) и Ag(I) из водных (модельных) растворов с концентрацией ионов 10^{-4} моль/л частицами сорбентов: синтезированного в работе $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (pH сорбции 6,0 – 6,2; температура 20°C, время контакта фаз 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II) и Ag(I) 1 г : 25 мл), литературные данные

Table 3. The degree of extraction of Cu(II) and Ag(I) ions from aqueous (model) solutions with an ion concentration of 10^{-4} mol/l by particles of sorbents: synthesized $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (sorption pH 6.0 – 6.2; temperature 20°C, phase contact time 30 minutes, ratio of sorbent mass to volume of aqueous solutions of salts Cu(II), Ag(I) 1 g : 25 ml), literary data

Ион металла	R , %	
	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, синтезированный в работе	Литературные данные
Cu(II)	$91,1 \pm 5,8$	65 [13]
Ag(I)	$88,2 \pm 6,1$	36–92 [1]

Видно, что полученный материал $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ обладает высокой сорбционной эффективностью по отношению к ионам Cu(II) и Ag(I) и не уступает указанным в литературе данным, особенно по ионам меди(II) – ионы Cu(II) извлекаются в большей степени, чем ионы Ag(I). Необходимо учесть, что извлечение ионов металлов авторами в литературных источниках проведено в

более жестких условиях синтеза сорбента или проведения сорбционного процесса, требующих высоких энергетических затрат: повышенная температура синтеза сорбента, высокая температура сорбции, низкие или высокие значения pH сорбции (кислая и щелочная среда). В частности, в работах [1, 23] используются биосорбенты на основе биомасс. При этом процесс извлечения ионов металлов в данном случае по технологическому оформлению сложнее, требует оператора, обладающего соответствующей квалификацией, в том числе с точки зрения экологической безопасности; условия для сорбционного извлечения в необходимом режиме ионов металлов биосорбентами жестче, т.е. на создание условий процесса сорбции требуются дополнительные затраты. Кроме того, одной из проблем является безопасная для окружающей среды утилизация биомедицинских отходов, образовавшихся в результате концентрирования ионов металлов биосорбентами.

С данной точки зрения сорбция ионов металлов частицами неорганических материалов доступнее, экологически безопаснее, проще по технологическому оформлению; сорбент $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ получен при комнатных условиях 20°C , при pH 6,0 – 6,2, близкому к нейтральным значениям, время достижения сорбционного равновесия небольшое 30 минут. Также следует отметить следующее: так как сорбция изученных ионов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ физическая, обратимая, значит, отсутствует химическая реакция между сорбентом и сорбатом, следовательно, отходы, образовавшиеся в результате сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ легко переработать методами современной химии. Таким образом, экономические затраты на поддержание сорбционного процесса в случае применения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ существенно ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия синтеза субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C в системе [5 моль/л FeCl_3 – 2,5 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 1 моль/л HCl] с добавлением диспергирующего агента $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образуются частицы с размером частиц 1 – 50 мкм с максимумом 7 – 8 мкм.
2. Доказана возможность стабилизации размера частиц гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси.
3. Исследована сорбция ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ частицами субмикронного гексацианоферрата (II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
4. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью Лэнгмюра.
5. Оптимизация условий сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$: степень извлечения для ионов $\text{Cu}(\text{II})$ составила 91,1%, ионов $\text{Ag}(\text{I})$ – 88,2%.
6. Гексацианоферрат(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. (2006). Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*, 2, 32–40.
2. Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А. (2000). Применение природных сорбентов для извлечения меди и серебра. *Цветные металлы*, 8, 40–42.
3. Фомичев В.Б., Благодатин Ю.В., Сухарев С.В. (2000). Технология переработки техногенного магнетитового месторождения. *Цветные металлы*, 6, 27–29.
4. Яглов В.Н., Бурак Г.А., Евсеева В.А., Меженцев А.А., Проворова И.Б. (2003). Извлечение серебра из отработанных растворов электролитов серебрения. *Литье и металлургия*, 2, 66–67.
<https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/87184/66-67.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
5. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Вакулина В.Н. (2022). Флотационное извлечение серебра из остатков выщелачивания медных огарков. *Вестник Пермского Университета*, 12(1), 36–44.
6. Огородников П.И., Нестеренко Ю.М., Нестеренко М.Ю. (2011). Природопользование, экология и экономика Южного Урала. *Вестник Тюменского государственного университета*, 12, 138–143.
7. Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. (2013). Комплексная переработка сточных вод с высоким содержанием меди, марганца и железа. *Молодой ученый*, 8, 102–105.
8. Долина Л.Ф. (2008). *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент.
9. Ролдугин В.И. (2021). *Физикохимия поверхности*. М.: Интеллект.
10. Чекман И.С., Сыровая А.О., Андреева С.В., Макаров В.А. (2013). *Аэрозоли – дисперсные системы*. Киев-Харьков: Цифрова друкарня.
11. Семенищев В.С., Пьянков А.А., Ремез В.П., Афонин Ю.Д., Никифоров А.Ф. (2020). Изучение физико-химических и сорбционных свойств гексацианоферратов железа и никеля по отношению к цезию. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 20(1), 54–63. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2380>.
12. Ильясова Р.Р., Силантьева Ю.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. (2019). Изучение сорбционных свойств высокодисперсного пероксида кальция по отношению к ионам As(III), Sb(III), Bi(III). *Вестник БашГУ*, 24(1), 66–70. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.11>.
13. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф.В., Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
14. Черноокая Е.В., Сивкова В.А., Ротманов К.В. (2021). Кинетика сорбции ионов серебра на синтетическом цеолите NaX. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 717–722. <https://doi.org/10.17308/soipchrom.2021.21/3778>.
15. Дагаева Е.В., Валинурова Э.Р. (2019). Сорбция ионов меди (II) на природном и модифицированном цеолитах месторождения Хонгуруу. *Вестник БашГУ*, 24(1), 71–75. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.12>.

16. Яркуллов А.Ю., Акбаров Х.И., Сманова З.А., Сагдуллаев Б.У. (2020). Адсорбция ионов тяжелых металлов гибридными наноконпозиционными материалами диацетатцеллюлоза кремнезем. *Универсум: химия и биология*, 3(69).
<https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8905>.
17. Сагитова А.Ф., Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Ахметшина Л.И. (2018). Исследование сорбционной активности фармакосодержащих пектинов по отношению к катионам кобальта (II). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 18(4), 527–535.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>.
18. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х., Миниахметова Р.Р., Фазылова Г.Ф. (2010). Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов. *Вестник БашГУ*, 15(2), 307–309.
19. Епифанов А.О., Епифанова И.Э. (2018). Использование композитных сорбентов на основе гексацианоферратов для концентрации радиоцезия при проведении радиологического мониторинга природных вод. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 11(1), 181–187.
20. Herren F., Fischer P., Ludi A., & Haekg W. (1980). *Inorg. Chem.*, 19, 956.
21. Третьяков Ю.Д. (2007). *Неорганическая химия*. М.: Академия.
22. Бабков А.В., Попков В.А., Пузаков С.А., Трофимова Л.И. (2001). *Практикум по общей химии*. М.: Высшая школа.
23. Безрукова Ж.Н. Дисс....канд. хим. наук. Москва: Московский государственный университет стали и сплавов, 2006.

References:

1. Strizhko, L.S., Zakharova, V.I., & Bezrukova, Zh.N. (2006). Extraction of silver from dilute solutions by biosorbents. *Proceedings of universities. Non-ferrous metallurgy*, 2, 32–40. (in Russ.).
2. Sharafutdinov, U.Z., & Kolpakova, N.A. (2000). The use of natural sorbents for the extraction of copper and silver. *Non-ferrous metals*, 8, 40–42. (in Russ.).
3. Fomichev, V.B., Blagodatin, Yu.V., & Sukharev, S.V. (2000). Processing technology of technogenic magnetite deposit. *Non-ferrous metals*, 6, 27–29. (in Russ.).
4. Yaglov, V.N., Burak, G.A., Evseeva, V.A., Mezhenstev, A.A., & Provorova I.B. (2003). Extraction of silver from waste solutions of silver electrolytes. *Casting and metallurgy*, 2, 66–67 (<https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/87184/66-67.pdf?sequence=1&isAllowed=y>) (in Russ.).
5. Chekanova, L.G., Zabolotnykh, S.A., & Vakulina, V.N. (2022). Flotation recovery of silver from leaching residues of copper cinders. *Bulletin of the Perm State University*, 12(1), 36–44. (in Russ.).
6. Ogorodnikov, P.I., Nesterenko, Yu.M., & Nesterenko, M.Yu. (2011). Nature management, ecology and economy of the Southern Urals. *Bulletin of the Tyumen State University*, 12, 138–143. (in Russ.).
7. Mishurina, O.A., Medyanik, N.L., Chuprova, L.V., & Mullina, E.R. (2013). Complex wastewater treatment with a high content of copper, manganese and iron. *Young scientist*, 8, 102–105. (in Russ.).
8. Dolina, L.F. (2008). *Modern equipment and technologies for wastewater treatment from salts of heavy metals*. Dnepropetrovsk: Continent. (in Russ.).
9. Roldugin, V.I. (2021). *Physical chemistry of the surface*. М.: Intellect. (in Russ.).
10. Chekman, I.S., Syrovaya, A.O., Andreeva, S.V., & Makarov, V.A. (2013). *Aerosols are dispersed systems*. Kyiv-Kharkov: Digital Drukarnya. (in Russ.).
11. Semenishchev, V.S., Pyankov, A.A., Remez, V.P., Afonin, Yu.D., & Nikiforov, A.F. (2020). Study of the physicochemical and sorption properties of iron and nickel hexacyanoferrates with respect to cesium. *Sorption and chromatographic processes*, 20(1), 54–63. (in Russ.).

<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2380>.

12. Ilyasova, R.R., Silantieva, Yu.V., Massalimov, I.A., & Mustafin, A.G. (2019). Study of the sorption properties of highly dispersed calcium peroxide with respect to As(III), Sb(III), Bi(III) ions. *Bulletin of BashGU*, 24(1), 66–70. (in Russ.). <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.11>
13. Khludneva, A.S., Karpov, S.I., Ressler, F., & Selmenev V.F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base. *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 669–680. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
14. Chernookaya, E.V., Sivkova V.A., & Rotmanov, K.V. (2021). Sorption kinetics of silver ions on synthetic NaX zeolite. *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 717–722. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3778>
15. Dagaeva, E.V., & Valinurova, E.R. (2019). Sorption of copper (II) ions on natural and modified zeolites of the Honguruu deposit. *Bulletin of BashGU*, 24(1), 71–75. (in Russ.). <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.12>.
16. Yarkulov, A.Yu., Akbarova, Kh.I., Smanova, Z.A., & Sagdullaev, B.U. (2020). Adsorption of heavy metal ions by hybrid nanocomposite materials cellulose diacetate silica. *Universum: chemistry and biology*, 3(69). (in Russ.). <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8905>.
17. Sagitova, A.F., Mudarisova, R.Kh., Kukovinets, O.S., & Akhmetshina, L.I. (2018). Study of the sorption activity of pharmacologically containing pectins in relation to cobalt (II) cations. *Sorption and chromatographic processes*, 18(4), 527–535. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>
18. Valinurova, E.R., Gimaeva, A.R., Kudasheva, F.Kh., Miniakhmetova, R.R., & Fazylova, G.F. (2010). Sorption activity and selectivity of carbon materials to heavy metal ions. *Bulletin of BashGU*, 15(2), 307–309. (in Russ.).
19. Epifanov, A.O., & Epifanova, I.E. (2018). The use of composite sorbents based on hexacyanoferrates for the concentration of radiocesium during radiological monitoring of natural waters. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 11(1), 181–187. (in Russ.).
20. Herren, F., Fischer, P., Ludi, A., & Haekg, W. (1980). *Inorg. Chem.*, 19, 956.
21. Tretyakov, Yu.D. (2007). *Inorganic chemistry*. M.:Academy. (in Russ.).
22. Babkov, A.V., Popkov, V.A., Puzakov, S.A., & Trofimova, L.I. (2001). *Workshop on General Chemistry*. M.: Higher school. (in Russ.).
23. Bezrukova, Zh.N. (2006). *Development of the process and technology for the extraction of silver from solutions by biosorbents* (Ph.D. dissertation). Moscow: Moscow State University of Steel and Alloys. (in Russ.).



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543(075.8)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21009

Определение содержания неионогенных поверхностно-активных веществ в воздушной среде методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии

Л. Г. Бондарева[✉], О. Е. Егорченкова, Н. Е. Федорова

Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область, Россия, e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 25.03.2022 г.; после доработки: 05.05.2022 г.; принята к публикации: 11.05.2022 г.

Аннотация – Разработаны методики определения содержания неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ) в воздушной среде с детектированием спектрофотометрическим методом и методом газожидкостной хроматографии. Для отбора воздушной среды используются поглотители Рихтера, заполненными смесью этанол:вода. После отбора нПАВ концентрируются упариванием на роторном испарителе с последующей пробоподготовкой к анализу. Апробация разработанных методик проведена для воздушной среды в трех природно-климатических зонах Европейской части России, вблизи населенных пунктов не имеющих какого-либо промышленного производства. Суммарное содержание нПАВ, за весь период наблюдения, варьировалось в интервале (для средних величин) $1,8 \pm 0,1$ – $4,3 \pm 0,3$ мг/м³. Выявлено, что содержание нПАВ зависит от условий окружающей среды, в частности от температуры воздуха и имеет преимущественно природное происхождение.

Ключевые слова: неионогенные поверхностно-активные вещества, воздушная среда, спектрофотометрия, газо-жидкостная хроматография

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543(075.8)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21009

Determination of the content of nonionic surfactants in the air by spectrophotometry and gas-liquid chromatography

Lidiya G. Bondareva[✉], Olga E. Egorchenkova, and Natalia E. Fedorova

Federal Scientific Center for Hygiene. F.F. Erisman Rospotrebnadzor, Mytishchi, Moscow region, Russia, e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Received: March 25, 2022; Revised: May 5, 2022; Accepted: May 11, 2022

Abstract – Techniques have been developed for determining the content of nonionic surfactants in the air with detection by the spectrophotometric method and by gas-liquid chromatography. Richter absorbers filled with ethanol:water mixture are used for air sampling. After selection, nonionic surfactants are concentrated by evaporation on a rotary evaporator, followed by sample preparation for analysis. Aprrobation of the developed technic was carried out for the air environment in three

natural and climatic zones of the European part of Russia, near settlements that do not have any industrial productions. The total content of nonionic surfactants, for the entire period of observation, varied in the range (for average values) $1.8 \pm 0.1 - 4.3 \pm 0.3$ mg/m³. It was found that the content of nonionic surfactants depends on environmental conditions, in particular on-air temperature, and is predominantly of natural origin.

Key words: nonionic surfactants, air, spectrophotometry, gas-liquid chromatography

ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление поверхностно-активных веществ постоянно растет. Наибольшим стимулом для производства ПАВ является их высокая эффективность применения во всех отраслях промышленности, сельского хозяйства и в быту [1–3]. В сельском хозяйстве поверхностно-активные вещества используются в качестве добавок в первую очередь в пестицидах (гербицидах, инсектицидах, фунгицидах) и в меньшей степени в удобрениях, кормах для животных и при обработке почвы. По оценкам, использование поверхностно-активных веществ в качестве адъюванта пестицидов составляет 60% для использования в гербицидах и 40% для использования в инсектицидах и фунгицидах [4].

Присутствие нПАВ в воздушной среде способствует возникновению аллергического контактного дерматита и других нежелательных для здоровья человека эффектов, которые являются следствием воздействия нПАВ на иммунную систему [5–8]. Стойкие летучие неионогенные поверхностно-активные вещества быстро переносятся воздушными потоками и могут быть обнаружены за многие тысячи километров от их первоначального источника поступления [9]. Таким образом, все это свидетельствует об актуальности аналитического контроля при оценке концентраций нПАВ в объектах окружающей среды и, особенно, в воздухе.

Для определения нПАВ имеются методики, основанные на: определении свободных полиэтиденгликолей и активного вещества в нПАВ [10], в пересчете на оксиэтиленовые группы [11], измерении нПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислотой [12], измерении ПАВ в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом [13], определение концентрации неионогенных ПАВ с использованием тиационата кобальта колориметрическим методом [14, 15], косвенном определении нПАВ по иону висмута (III) с последующим детектированием методом атомной абсорбции или колориметрией в ультрафиолетовой области [16] и т.д.

Для определения нПАВ существуют и хроматографические методы. Это:

- 1) с использованием тонкослойной хроматографии, например, для измерения концентраций этоксилата изодецилового спирта [17];
- 2) метод газовой хроматографии с масс-селективным детектором [18, 19], где применяются несколько подходов:
 - а) без дериватизации, но с концентрированием вещества на сорбционном картридже, заполненного С-18;

- b) с дериватизацией;
- c) метод жидкостной хроматографии (нормально-фазовой ионно-обменной хроматографии) с ультрафиолетовым детектором, для которого нПАВ предварительно концентрируют из проб воды с использованием твердофазной экстракции [20–22] и др.

Таким образом, аналитический контроль концентраций нПАВ может быть разделен на неспецифические и специфические методы. Недостатком вышеупомянутых методов является то, что они не рассматривают определение нПАВ в воздушной среде, либо не имеют достаточной чувствительности для достижения нормированных [23] величин либо технически несовершенен [17].

Цель работы – разработка методик определения нПАВ в воздушной среде с детектированием методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии и их адаптация на реальных пробах воздушной среды трех климатических зон Европейской части Российской Федерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Методы. Методики определения

Исходные растворы нПАВ готовили растворением навески 0,1 г в мерной колбе на 100 мл. Концентрация всех исходных растворов нПАВ – 1 мг/мл. Характеристики изучаемых действующих веществ – неионогенных поверхностно-активных веществ, а также установленные, согласно СанПиН [23], значения ОБУВ (ориентировочно безопасные уровни воздействия) представлены в табл. 1.

Раствор ацетата калия готовили растворением $8,33 \pm 0,01$ г в колбе объемом 250 мл. Раствор тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислоты (ТФПТС), $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, готовили растворением органического реагента 0,024 г (98,0%, $C_{44}H_{30}N_4O_{12}S_4 \cdot xH_2O$; Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) в колбе на 500 мл.

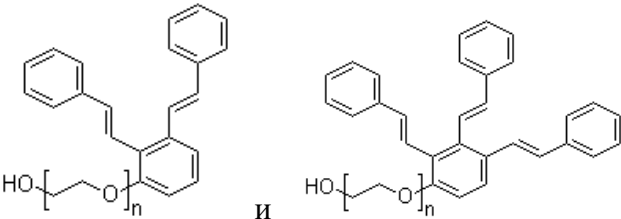
Для определения концентрации нПАВ (кроме метилового эфира рапсового масла) использован спектрофотометр УФ-1100 со спектральным диапазоном от 200 до 1050 нм, с диапазоном показаний оптической плотности от $-0,3$ до $3,0$, с пределом допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм: $\pm 0,5\%$, и при пределе допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн: ± 1 нм. Толщина поглощающего слоя – 10 мм.

Для определения метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agniq ME 18 RD-F), использован газовый хроматограф «Кристалл 2000.М», снабженный пламенно-ионизационным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой. Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, содержащая сорбент 5%-фенил 95%-диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм). Температура детектора: 220°C. Температура испарителя: 180°C.

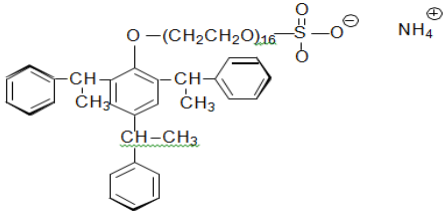
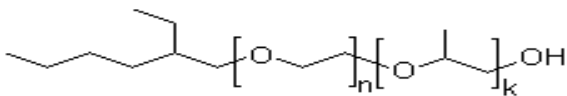
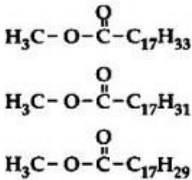
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Таблица 1. Характеристика исследуемых неионогенных поверхностно-активных веществ

Table 1. Characterization of the investigated non-ionic surfactants

Структурная формула	CAS	Свойства	Рекомендованные ОБУВ*, атмосферный воздух, мг/м ³
1	2	3	4
Алкиламины (C13-C15) этоксилированные			
 $C_{(13-15)}H_{33}NO$	70955-14-5	Светло-коричневая вязкая жидкость. Температура плавления – 9 °С. Температура вспышки 177 °С. Относительная плотность 1,03. Вязкость, динамическая 150-250 мПа/с. Растворимы в воде и в большом перечне органических растворителей.	0,02
Тристирилфенолы этоксилированные			
 $C_{30}H_{24}O \cdot (C_2H_4O)_n$	104376-75-2; 70559-25-0	Светло-желтая вязкая жидкость (при t°С ~ 20 °С), с ароматным запахом. Температура плавления ~ 0-15 °С. Температура вспышки > 100 °С. Плотность (20 °С) 1,08 г/мл. Растворимы в воде и большом количестве полярных и ароматических органических растворителей. Давление пара < 0,13 гПа (25°С).	0,07

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4
Аммонийная соль тристирилсульфата этоксилированного			
 $C_{62}H_{104}O_{20}NS$	119432-41-6; 99734-09-5	Светло-коричневая вязкая паста (при 20 °С). Температура плавления: 30 °С, температура кипения > 100 °С. Плотность: 1,140 г/мл. Давление паров: $9,12 \cdot 10^{-11}$ кПа (25 °С). Высокая растворимость в воде и других органических растворителях. Гидролитически стабилен при pH 5-9.	0,04
2-этилгексанол этоксилированного пропоксилированного			
 $C_8H_{18}O(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_y$	64366-70-7	Вязкая жидкость. Температура замерзания - 1 °С. Стабильный при комнатной температуре. Обладает превосходным смачиванием, слабым запахом. Быстрое растворение в воде – 100 %. Плотность – 1-1,04 г/мл.	0,02
Метилловый эфир рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F)			
 $C_{57}H_{93}O_6$	73891-99-3	Прозрачная жидкость с легким желтоватым оттенком с характерным запахом. Массовая доля летучих веществ - 0,04 %. Цветность 15 ед. Плотность 0,87 г/мл. Температура кипения 300 °С. Температура замерзания -10 °С. Водородный показатель (pH) водной вытяжки 6,0-8,5.	2,5

*ОБУВ (ориентировочно безопасные уровни воздействия) — гигиенический норматив, устанавливающий единые значения гигиенических нормативов загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [23]

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура 180°C, выдержка 8 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 220°C. Газ 1 (азот): поток в колонке 3,4 мл/мин. Давление 15 кПа. Скорость газа-носителя (азот): 32 см/с. Поток водорода: 20 мл/мин. Поток воздуха: 200 мл/мин. Деление потока 1:3. Хроматографируемый объем: 1 мкл.

Особое внимание уделялось качеству используемой химической посуды. в связи с тем, что любое моющее средство содержит в своем составе ПАВ в том числе и ~10 % нПАВ, использование любого моющего средства недопустимо. Поэтому, посуду промывали раствором азотной кислоты (1:5), затем большим количеством проточной воды и после не менее трех раз дистиллированной водой. Либо же использовали новые полипропиленовые колбы, пробирки и пр.

Приготовление рабочих, градуировочных и контрольных растворов

Для определения спектрофотометрическим методом - рабочие растворы нПАВ для градуировки и внесения с концентрацией 10 мкг/мл, готовили разбавлением исходного раствора нПАВ (1мг/мл). Градуировочные растворы изучаемых нПАВ концентрацией 1 – 10 мкг/мл, готовили следующим образом. В 6 полипропиленовых пробирок с винтовыми крышками, вместимостью 15 мл помещали 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл раствора с концентрацией 10 мкг/мл, добавляли при необходимости до 2,5 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 5,0 мл раствора уксуснокислого калия. После чего добавляли 0,5 мл раствора ТФПТС. Смесь перемешивали в течение 15 минут.

В качестве контрольного раствора использовали раствор, приготовленный аналогично растворам для градуировки, в который вместо растворов нПАВ вносили 2,5 мл дистиллированной воды. Затем добавляли 5 мл раствора уксуснокислого калия. После чего добавляли 0,5 мл раствора ТФПТС. Смесь перемешивали в течение 15 минут.

Для определения методом газожидкостной хроматографии - в мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 10 мл исходного градуировочного раствора метилового эфира рапсового масла с концентрацией 1000 мкг/мл, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор с концентрацией 100 мкг/мл. Градуировочные растворы с концентрация 1,0 – 10,0 мкг/мл, готовили разбавлением аликвот рабочего раствора (1,0; 2,0; 5,0, 7,0 и 10,0 мл) в мерных колбах вместимостью 100 мл и доводили до метки гексаном, тщательно перемешивали, получали рабочие растворы с концентрациями 1,0; 2,0, 5,0, 7,0 и 10,0 мкг/мл.

Методики определения

Отбор проб воздуха проводили, согласно [24], с использованием автоматического пробоотборника воздуха (ОП-442 ТЦ). Для концентрирования нПАВ использовали сосуды Рихтера (1, 2 или 3 при необходимости), через которые аспирировали воздух с объемным расходом 1 – 2 л/мин. При использовании двух или трех сосудов их устанавливают параллельно. В зависимости от поставленных задач сосуды Рихтера заполняли или этанолом –

по 10 мл (для метиловых эфиров высших жирных кислот C16 – C18 и C18), или смесью этанол:вода (6:4) – по 5 мл (для других исследуемых нПАВ).

Для определения концентрации алкиламинов (C13 – C15) этоксилированных и 2-этилгексанола этоксилированного пропоксилированного на уровне нижнего предела обнаружения - 0,016 мг/м³ отбирали 156 л воздуха, аспирировали по 52 л атмосферного воздуха через три параллельно установленных сосуда Рихтера, пропуская по 52 л воздуха через каждый сосуд, со скоростью 2 л/мин в течение 26 минут.

Для определения концентрации тристирилфенолов этоксилированных на уровне нижнего предела обнаружения – 0,032 мг/м³ отбирали 78 л воздуха, аспирировали воздух через три параллельно установленных поглотительных сосуда Рихтера, пропуская по 26 л через каждый сосуд, со скоростью 2 л/мин в течение 13 минут.

Для определения тристирилсульфата этоксилированного, аммонийной соли на уровне нижнего предела обнаружения - 0,056 мг/м³ отбирали 45 л воздуха используя один поглотительный сосуд Рихтера, содержащий 5 мл смеси растворителей, с аспирацией воздуха со скоростью 1,5 л/мин в течение 30 минут.

Для определения метилового эфира рапсового масла на уровне предела обнаружения - 0,05 мг/м³ отбирали 20 л атмосферного воздуха, аспирируя воздух через один сосуд Рихтера с скоростью 1,0 л/мин, в течение 20 минут.

Содержимое поглотительных сосудов переносили в круглодонную колбу. Ополаскивали поглотительный сосуд 5 мл этилового спирта, который также сливали в круглодонную колбу. Упаривали на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C почти до сухого остатка. Остаток растворяли в дистиллированной воде (2,5 мл) и количественно переносили в полипропиленовую пробирку с крышкой, добавляли 5 мл раствора калия уксуснокислого, 0,5 мл раствора ТФПТС, перемешивали в течение 15 минут на шейкере и анализировали спектрофотометрическим методом. При анализе проб воздуха на содержание метилового эфира рапсового масла остаток в колбе после упаривания на ротационном вакуумном испарителе растворяли в 1 мл гексана. Тщательно перемешивали вводили в испаритель хроматографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены спектры поглощения нПАВ: относительно воды, в качестве раствора контроля и относительно холостого раствора, не содержащего исследуемые вещества, а также холостого раствора, относительно воды.

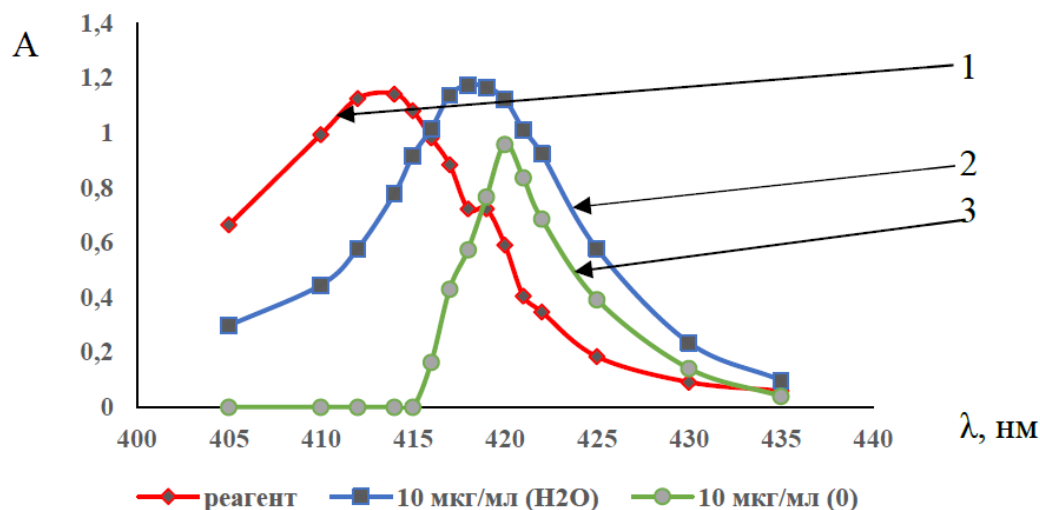


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислоты, 2 – комплекса нПАВ с индикатором, с водой в качестве раствора сравнения (H_2O), 3 – комплекса нПАВ с индикатором, с контрольным раствором в качестве раствора сравнения (0).

Fig. 1. Absorption spectra: 1 – tetraphenylporphyrinetrasulfonic acid, 2 – complexes of nsurfactant with indicator, with water as reference solution (H_2O), 3 – complex of nsurfactant with indicator, with control solution as reference solution (0).

На рис. 2 приведена хроматограмма метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F).

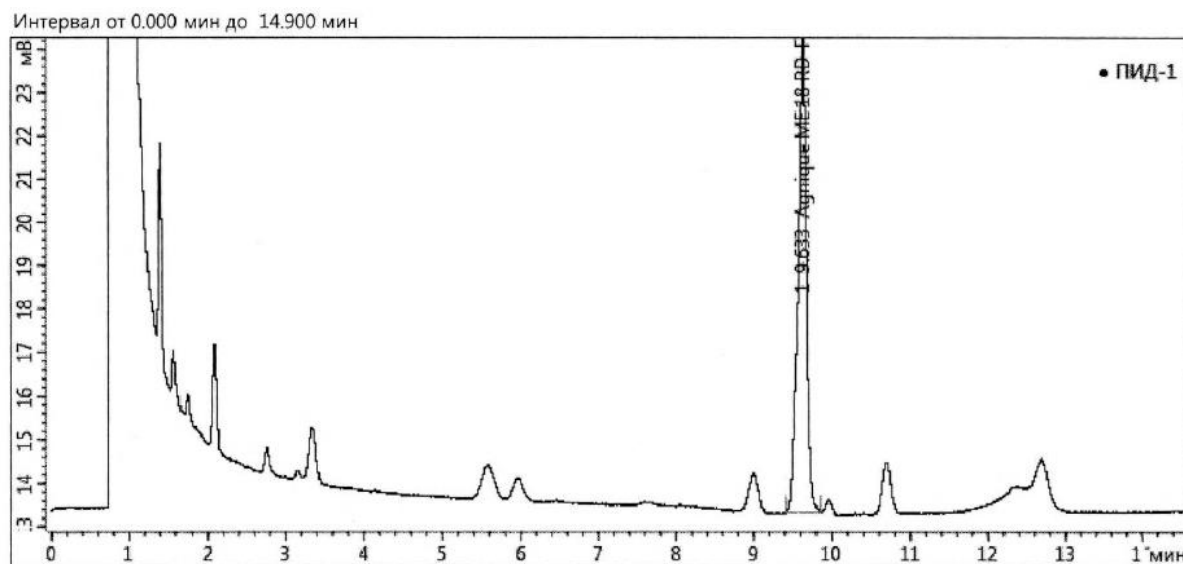


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного раствора метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F) с концентрацией 10,0 мкг/мкл. Газовый хроматограф «Кристалл 2000 М», снабженный пламенно-ионизационным детектором и автоматическим пробоотборником, колонка капиллярная VF-5MS, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм; объем вводимой пробы 1 мкл.

Fig. 2. Chromatogram of the calibration solution of the methyl ester of rapeseed oil (technical product Agnique ME 18 RD-F) 10.0 $\mu g/\mu l$. Gas chromatograph "Crystal 2000 M", equipped with a flame ionization detector and automatic sampler, capillary column VF-5MS, 15 m long, 0.53 mm inner diameter, sorbent film thickness 0.5 μm ; injected sample volume 1 μl .

Применение того, или иного метода оправдано условиями, необходимой точностью результатов определения, имеющейся в распоряжении аппаратуры и реактивов, а также временем, отводимым на проведение одного измерения.

Разработанные методики были апробированы на реальных образцах атмосферного воздуха, отобранных в трех климатических зонах Европейской части Российской Федерации. Были выбраны небольшие поселки, для минимизации техногенного вклада городов:

- арктическая зона Северо-Западной части России (пос. Косково, Архангельской области. Краткая характеристика района (по данным Росгидромета): средняя годовая температура воздуха отрицательная $-0,4 \dots -1,2$ °С, продолжительность холодного (средняя температура воздуха ниже 0 °С)/теплого (средняя температура воздуха выше 0 °С) периодов - 165/200 дней, теплый период наступает в конце апреля-начале мая, осенью переход средней суточной температуры воздуха через 0 °С к отрицательной происходит во второй-третьей декадах октября);

- лесная зона Центральной России (пос. Антропово, Костромской области. Краткая характеристика района: по данным Росгидромета, формирование климата идет под влиянием преимущественно влажных атлантических воздушных масс, что определяет относительно большое количество осадков, умеренно холодную зиму и нежаркое лето, то есть умеренно континентальный климат с четким делением года на сезоны, среднегодовая многолетняя температура воздуха меняется от $1,5$ °С в северных до $2,9$ °С в южных районах области, среднемесячная температура самого холодного месяца года (января) – $12-14$ °С, а самого теплого (июля) $+17-18$ °С);

- степная зона Юга России (пос. Калинино, Воронежской области. Краткая характеристика района (по данным Росгидромета): климат области умеренно-континентальный, лето относительно жаркое, зима умеренно-холодная, территория области почти круглый год находится под господством умеренной воздушной массы и западного переноса. Климат формируется под влиянием умеренных, тропических и арктических воздушных масс, максимум солнечного сияния попадает на июнь-июль и составляет от 270–280 ч на северо-западе, до 420 ч на юго-востоке. Минимум приходится на декабрь, средне-июльская температура – около $20,5$ °С, средне-январская температура – около $-9,4$ °С).

Пробы отбирались в период июнь-ноябрь 2020 г., максимальный отобранный объем воздуха каждой пробы составлял 156 л. Количество проб для каждого отбора – 5. Всего количество отборов для каждой зоны составляло 14.

Суммарное содержание нПАВ, за весь период наблюдения, варьировалось в интервале (для средних величин) $1,8 \pm 0,1 - 4,3 \pm 0,3$ мг/м³ (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения содержания нПАВ в исследуемых образцах воздуха
Table 2. Results of determining the content of surfactants in the studied air samples

№	Исследуемый регион	Среднее/диапазон мг/м ³	Количество отборов
I	Арктическая зона Северо-Западной части России	$4,3 \pm 0,3$ (2,1-7,3)	14
II	Лесная зона Центральной части России	$3,1 \pm 0,2$ (1,9 – 4,9)	14
III	Степная зона Юга России	$1,8 \pm 0,1$ (1,0 – 2,7)	14

Это связано, прежде всего, с температурным режимом в регионах. Степная зона Юга России характеризуется преимущественно жарким и сухим климатом, следствием которого воздушные массы активно нагреваются и устремляются в верхние слои атмосферы. Тем самым при отборе проб воздуха, согласно [24], на расстоянии 1 – 1,5 метров от поверхности земли определили содержание нПАВ в несколько раз меньше, чем в арктической зоне, где слои воздуха перемешиваются в меньшей интенсивности и скорость восходящего потока воздушных масс ниже, чем при более высокой температуре окружающей среды. Что, в общем-то, и подтверждается данными, представленными на рис. 3, где содержание ПАВ в летний период ниже во всех исследуемых климатических зонах, по сравнению с более холодным периодом (октябрь–ноябрь). При этом содержание метиловых эфира рапсового масла во всех исследуемых пробах воздуха было ниже предела обнаружения, т.е. менее 0,05 мг/м³.

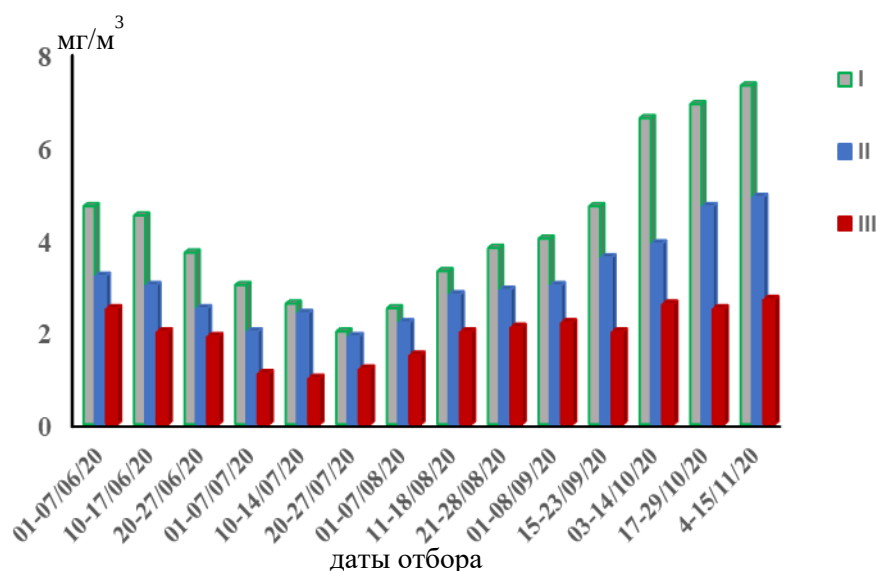


Рис. 3. Содержание нПАВ в воздушной среде в зависимости от периода и природно-климатической зоны отбора: I – Арктическая зона, II – лесная зона Центральной части России, III – степная зона Юга России.

Fig. 3. The content of non-surfactants in the air depending on the period and natural-climatic zone of sampling: I – Arctic zone, II – forest zone of the Central part of Russia, III – steppe zone of the South of Russia.

Как видно из представленных результатов, температурный режим в каждой зоне может влиять на уровень содержания поверхностно-активных веществ. Вероятными источниками нПАВ на исследуемых территориях являются преимущественно природные, так как в населенных пунктах нет промышленных предприятий. Однако и не исключен вклад техногенных источников, но он незначителен.

Аналогичные зависимости получены в ряде работ [26-32], в которых исследуются зависимости содержания нПАВ от климатической зоны района исследования. Так в работе [26] установлено, что содержание нПАВ в пробах атмосферного воздуха, отобранных на северном побережье Балтийского моря, находится в интервале 5,0-8,9 мг/м³ и распределяется между аэрозольными и взвешенными частицами воздуха в соотношении 70:30 %. Тогда как в Малайзии, южное побережье, содержание ПАВ в пробах воздуха находилось в интервале 1,8-3,4 мг/м³ [32]. В Российской Федерации результаты подобных исследований не опубликованы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики определение нПАВ в воздушной среде: алкиламинов (С13 – С15) этоксилированных и 2-этилгексанола этоксилированного пропоксилированного, тристирилфенолов этоксилированных и тристирилсульфата этоксилированного, аммонийной соли спектрофотометрическим методом с тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислотой (ТФПТС), в качестве индикатора и метилового эфира рапсового масла - методом газожидкостной хроматографии. Разработанные методики полностью удовлетворяют потребностям надзорных служб и пределы обнаружения соответствуют установленным нормативам. Апробация методик проводилась на реальных образцах воздушной среды, отобранных в регионах, относящихся к различным климатическим зонам. Полученные результаты находятся в зависимости от погодных условий (в соответствии с многолетними данными Росгидромета). Так, для более холодных районов (Арктической зоны Северо-Запада РФ) определено содержание нПАВ в интервале 2,1 – 7,3 мг/м³ (среднее значение 4,3 мг/м³), а для района с более теплым климатом (Воронежская область) – 1,0-2,7 мг/м³ (среднее значение 1,8, мг/м³).

Работа выполнена при финансовой поддержке отраслевой программы Роспотребнадзора 2021-2025 г (фундаментальные исследования) и Государственной программы «Обеспечение химической и биологической безопасности Российской Федерации»

ACKNOWLEDGEMENT

The work was financially supported by the industry program of Rosпотребнадзор 2021-2025 (basic research) and the State program "Ensuring chemical and biological safety of the Russian Federation"

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Абрамзон, А.А. (1979). *Поверхностно-активные вещества*. Л.: Химия.
2. Aitken J. (1980). On Dust, Fogs, and Clouds. *Nature*, 23, 195–197.
3. Adamson A. W, Gast A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley-Interscience; New York.
4. <https://www.eridon.ua/ru/adyuvanty-prilipateli-skleivateli-smachivateli-kondicionery-vody-oraganosilikony-surfaktanty-i-pav-v-selskom-hozyajstve> (дата обращения 17.02.2022)
5. Jahan K., Balzer S., Mosto P. (2008). Toxicity of nonionic surfactants. *Environmental Toxicology*, 110, 281–290.
6. Ernst R., Arditti J. (1980). Biological effects of surfactants: Effects of nonionics and amphoteric on HeLa cells. *Toxicology*, 15(3), 233–242.
7. Suaibu O. Badmus, Hussein K. Amusa, Tajudeen A. Oyehan, Tawfik A Saleh (2021). Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 62085–62104.
8. Prats D., Ruiz F., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A. (1993). LAS homolog distribution shift during wastewater treatment and compositing: ecological implications. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1599–1608.
9. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2011). Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chemical reviews*, 111(9), 5667–5700.
10. ГОСТ 25163-82 (СТ СЭВ 2342-80). Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Метод определения свободных полиэтиленгликолей и активного вещества в неионогенных ПАВ.
11. ГОСТ 32466-2013. Товары бытовой химии. Метод определения неионогенного поверхностно-активного вещества
12. ПНД Ф 14.1:2.115-97. «Методика выполнения измерений массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислотой»
13. ПНД Ф 14.1:2.247-07. «Методика измерений массовых концентраций неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом».
14. Crabb N.T. and Persinger H.E. (1964) the determination of polyoxyethylene nonionic surfactants in water at the parts per million level. *J. American oil chemists' society*, 41, 752–761.
15. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2012). Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*, 88, 1–13.
16. Wickbold R. (1972) Zur Bestimmung nichtionischer Tenside in Flu[3-und Abwasser. *Tenside Surfactants Detergents*, 9, 173–180.
17. МУК 4.1.2386-08 Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии.
18. Steven P Pyl, Carl M Schietekat, Kevin M Van Geem et al. (2011). Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: on-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography Affiliations expand. *J. Chromatogr. A*, 1218(21), p. 3217–23.

19. Hummel, D. O. (2000). *Handbook of Surfactant Analysis: Chemical, Physico-chemical and Physical Methods*. Wiley.
20. Fabrício Motteran, Paulo C.F. Lima Gomes, Edson L. Silva, Maria Bernadete A. Varesche (2017). Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 580, 1120–1128.
21. Dubey, S.T., Kravetz, L., Salanitro, J.P. (1995). Analysis of nonionic surfactants in bench-scale biotreater samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 23–30.
22. Jingke Zhu (2004). Liquid chromatography-mass spectrometry of nonionic surfactants using electrospray ionization. *Journal of surfactants and detergents*, 7, 421–423.
23. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
24. ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов / ГОСТ от 10 ноября 1986 г. № 17.2.3.01-86.
25. *Surfactant Science and Technology*, Third Edition by Drew Myers (2006). John Wiley & Sons, Inc.
26. Gérard, V. et al. (2016). Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2974–2982.
27. Baduel, C., Nozière, B., & Jaffrezo, J.-L. (2012). Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France. *Atmos. Environ.* 47, 413–420
28. Nozière, B., Baduel, C., & Jaffrezo, J.-L. (2014). The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature Comms.* 5, 4335.
29. Ruehl, C. R., Davies, J. F., & Wilson, K. R. (2016). An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols. *Science*. 351, 1447–1450.
30. Jimenez, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 326, 1525–1529 (2009).
31. Latif M. T., Brimblecombe P. (2004). Surfactants in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6501–6506.
32. Roslan, R. N. et al. (2014). Surfactants in the sea-surface microlayer and atmospheric aerosol around the southern region of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 35–43.

References:

1. Abramzon, A.A. (1979). Surfactants. L.: Chemistry.
2. Aitken J. (1980). On Dust, Fogs, and Clouds. *Nature*, 23, 195–197.
3. Adamson A. W, Gast A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley-Interscience; New York.
4. <https://www.eridon.ua/ru/adyuvanty-prilipateli-skleivateli-smachivateli-kondicionery-vody-oraganosilikony-surfaktanty-i-pav-v-selskom-hozyajstve> (accessed 17.02.2022). (in Russ.).
5. Jahan K., Balzer S., Mosto P. (2008). Toxicity of nonionic surfactants. *Environmental Toxicology*, 110, 281–290.
6. Ernst R., Arditti J. (1980). Biological effects of surfactants: Effects of nonionics and amphoteric on HeLa cells. *Toxicology*, 15(3), 233–242.
7. Suaibu O. Badmus, Hussein K. Amusa, Tajudeen A. Oyehan, Tawfik A Saleh (2021). Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 62085–62104.
8. Prats D., Ruiz F., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A. (1993). LAS homolog distribution shift during wastewater treatment and compositing: ecological implications. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1599–1608.

9. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2011). Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chemical reviews*, 111(9), 5667–5700.
10. GOST 25163-82 (ST SEV 2342-80). “SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES (SAS). Method for the determination of free polyethylene glycols and active substance in nonionic surfactants”.
11. GOST 32466-2013. “Goods of household chemistry. Method for determination of non-ionic surface-active agent”. (in Russ.).
12. PND F 14.1:2.115-97. “Methodology for measuring the mass concentration of nonionic surfactants in samples of natural and treated wastewater by the photometric method with phosphotungstic acid”. (in Russ.).
13. PND F 14.1:2.247-07. “Method of measuring mass concentrations of non-ionic synthetic surfactants (surfactants) in samples of natural and waste water using the nephelometric method”. (in Russ.).
14. Crabb N.T. and Persinger H.E. (1964) the determination of polyoxyethylene nonionic surfactants in water at the parts per million level. *J. American oil chemists' society*, 41, 752–761.
15. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2012). Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*, 88, 1–13.
16. Wickbold R. (1972) Zur Bestimmung nichtionischer Tenside in Flu[3-und Abwasser. *Tenside Surfactants Detergents*, 9, 173–180.
17. Technique recommendation 4.1.2386-08. “Measurement of isodecyl alcohol ethoxylate concentrations in the atmospheric air of populated areas and washings from the skin of operators by thin layer chromatography”. (in Russ.).
18. Steven P Pyl, Carl M Schietekat, Kevin M Van Geem et al. (2011). Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: on-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography Affiliations expand. *J. Chromatogr. A*, 1218(21), p. 3217–23.
19. Hummel, D. O. (2000). *Handbook of Surfactant Analysis: Chemical, Physico-chemical and Physical Methods*. Wiley.
20. Fabrício Motteran, Paulo C.F. Lima Gomes, Edson L. Silva, Maria Bernadete A. Varesche (2017). Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 580, 1120–1128.
21. Dubey, S.T., Kravetz, L., Salanitro, J.P. (1995). Analysis of nonionic surfactants in bench-scale biotreater samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 23–30.
22. Jingke Zhu (2004). Liquid chromatography-mass spectrometry of nonionic surfactants using electrospray ionization. *Journal of surfactants and detergents*, 7, 421–423.
23. SanPiN 1.2.3685-21. “Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans”. (in Russ.).
24. GOST 17.2.3.01-86. “Nature Protection (SSOP). Atmosphere. Rules for air quality control in settlements” / GOST dated November 10, 1986 No. 17.2.3.01-86. (in Russ.).
25. *Surfactant Science and Technology*, Third Edition by Drew Myers (2006). John Wiley & Sons, Inc.
26. Gérard, V. et al. (2016). Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2974–2982.
27. Baduel, C., Nozière, B., & Jaffrezo, J.-L. (2012). Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France. *Atmos. Environ.* 47, 413–420
28. Nozière, B., Baduel, C., & Jaffrezo, J.-L. (2014). The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature Comms.* 5, 4335.
29. Ruehl, C. R., Davies, J. F., & Wilson, K. R. (2016). An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols. *Science*. 351, 1447–1450.

30. Jimenez, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 326, 1525-1529 (2009).
31. Latif M. T., Brimblecombe P. (2004). Surfactants in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6501–6506.
32. Roslan, R. N. et al. (2014). Surfactants in the sea-surface microlayer and atmospheric aerosol around the southern region of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 35–43.



Indication and identification of hazardous substances

UDC 54.084:621.382

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21010

Sensitivity of MIS Capacitors with Palladium Electrode to Aromatic Nitro Compounds Vapor

*Maya O. Etrekova¹✉, Nikolay N. Samotaev¹, Artur V. Litvinov¹,
Alexey A. Mikhailov², and Boris I. Podlepetsky¹*

¹National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia,
e-mail: moetrekova@mephi.ru

²SPC “Inkram” Ltd., Moscow, Russia

Received: March 22, 2022; Revised: April 18, 2022; Accepted: May 4, 2022

Abstract – The temperature and time modes of the high-energy aromatic nitro compound vapor pyrolysis have been studied. The optimal conditions for reliable concentration measurement of gas-phase decomposition products of nitro compound molecules using MIS capacitors based on palladium-dielectric-silicon structures were determined. It has been established that the sensitivity of MIS sensors to nitroaromatic compound vapor appears when a gaseous sample is exposed to a temperature of 400°C and reaches a maximum at 500 – 550°C with an average duration of vapor heating of 1 s.

Keywords: MIS capacitors, gas concentration, ppb-level gas sensor, pyrolysis, nitrogen dioxide.

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 54.084:621.382

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21010

Чувствительность МДП-конденсаторов с палладиевым электродом к парам ароматических нитросоединений

*М. О. Этрекова¹✉, Н. Н. Сомотаев¹, А. В. Литвинов¹,
А. А. Михайлов², Б. И. Подлепецкий¹*

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия,
e-mail: moetrekova@mephi.ru

²ООО Научно-производственная фирма «Инкрам», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 22.03.2022 г.; после доработки: 18.04.2022 г.; принята в печать: 04.05.2022 г.

Аннотация – Исследованы температурный и временной режимы пиролиза паров высокоэнергетического нитросоединения ароматического ряда. Определены оптимальные условия надежного измерения концентрации продуктов газофазного разложения молекул нитросоединения с использованием МДП-конденсаторов на основе структур палладий-диэлектрик-кремний. Установлено, что чувствительность МДП-сенсоров к парам ароматического нитросоединения появляется при воздействии на газообразную пробу

температуры 400°C и достигает максимума при 500 – 550 °C при длительности нагрева паров в среднем 1 с

Ключевые слова: МДП-конденсаторы, концентрация газа на уровне ppb, газочувствительный датчик, пиролиз, диоксид азота.

INTRODUCTION

To ensure the safety of critical infrastructure facilities (transport, enterprises and places of mass residence of people), various methods and means are used, which include systems and devices for the rapid detection of high-energy chemical compounds and mixtures based on them, which pose a potential danger to life and health. An example is 2,4,6-trinitromethylbenzene, which can be detected even at low vapor concentrations (on the level of several ppb, or about 10^{-11} g/cm³ at room temperature [1]) using the dogs of mine search service [2] or special technical means [3–7]. There are commercially available devices based on various physical and chemical methods: nuclear physics, activation analysis, spectroscopic, chemical rapid tests and chemoluminescence. For example, devices based on mass spectrometry and ion mobility spectrometry have nitro compounds vapor sensitivity thresholds on the order of ppt units (10^{-14} g/cm³) and an operating mass range from 10^{-11} to 2×10^{-7} g [4, 5, 8], which is enough for the rapid detection of traces of hazardous substances. However, one of the disadvantages of such devices is their relatively large weight and size parameters. Due to alternative physical measurement methods, analytic instruments, based on microelectronic sensors, can be reduced in size and weight [9 – 11]. However, relatively high sensitivity thresholds (tens and hundreds of ppb) still limit the usage of such instruments for the detection of low concentrations of gases and vapor of organic nitro compounds. Most solid-state gas sensors [9, 12, 13] operate at elevated sensor temperatures, requiring the use of heating elements and temperature sensors to control the process temperature. One of the ways to miniaturize and improve the metrological characteristics of semiconductor gas sensors, as well as gas analytical instruments and systems based on them, is the creation of integrated sensors (including the integration of sensors themselves, heating elements and thermosensitive elements). Among semiconductor gas-sensitive sensors, MIS capacitors and MIS transistors have the best technological compatibility with integrated circuit elements. Since the 1990s, NRNU MEPhI has developed and researched both discrete and integrated gas-sensitive sensors based on capacitors and transistors with various MIS structures. Many years of international experience in the development of semiconductor gas-sensitive sensors based on sensitive elements with MIS structures allow us to trace the stages of improving the metrological and operational characteristics of MIS sensors in the process of developing micro and nanotechnologies [14–18]. In particular, within our research the sensitivity thresholds have been reduced from tens of ppm to tens of ppb [18, 19], the stability of responses has been increased [20] and sensor housing improved [21].

In order to assess the possibility of using MIS capacitor sensitive elements (hereinafter MIS sensors) for measuring low concentrations of nitro-containing gases and detecting traces of high-energy compounds, a number of theoretical and

experimental studies were carried out [22, 23]. Nevertheless, studies of the design and technological parameters influence of such elements on the metrological characteristics of sensors and devices based on them, as well as the development of methods for their practical use, remain in demand. This paper presents the results of the temperature and time modes study of aromatic nitro compound vapor pyrolysis to achieve and optimize conditions for reliable measurement of low concentrations of nitro-containing gases (as a nitroarenes molecules products of gas-phase decomposition) by means of MIS capacitors with a Pd electrode.

EXPERIMENTAL

The object of research during experiments in this work is MIS sensor with a control electrode made of porous palladium with a thickness of 150 – 200 nm deposited on a dielectric by means of pulsed laser deposition (PLD) [18]. Appearance, connection diagram of MIS sensors and a photograph of the Pd surface are shown in Fig. 1. Pores in a palladium film 5 – 15 nm in size tend to merge into large pores up to 500 nm long and 50 nm wide (Fig. 1, b).

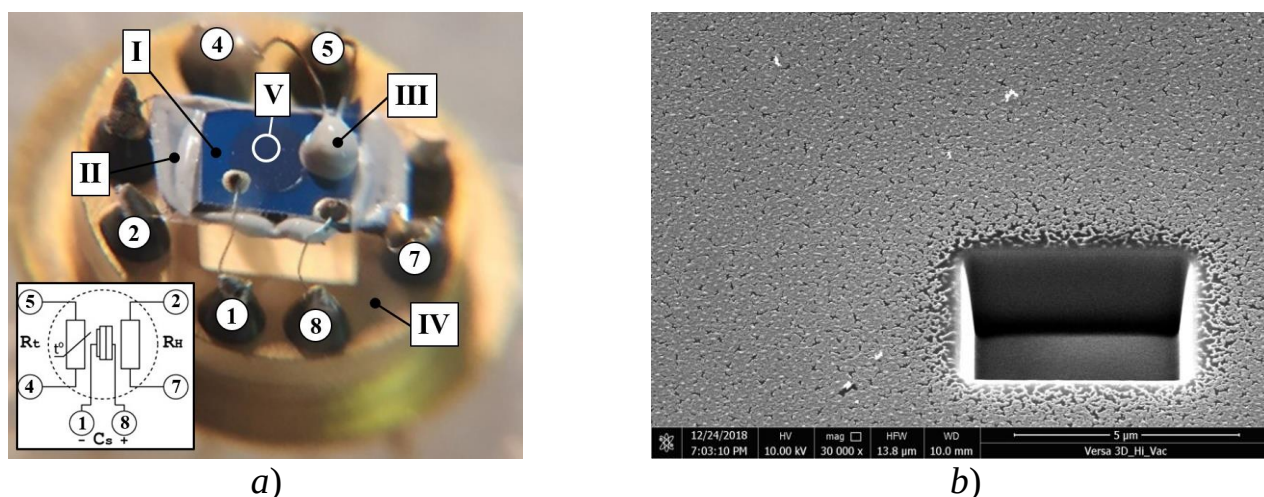


Fig. 1. (a) Appearance and connection diagram of the MIS sensor: I – gas-sensitive MIS capacitor with capacitance C_s ; II – resistor heater with resistance R_H ; III – thermistor with resistance R_t , the value of which depends on temperature; IV – metal-ceramic house; V – area of the SEM photograph, see next. (b) SEM photograph of the Pd electrode surface with a $4 \times 5 \mu\text{m}$ dimple.

Such morphology allows gas molecules to easily penetrate up to the metal-insulator interface, adsorbed on active trapping centers (“traps”) formed due to the high energies of deposited particles in the PLD process, and change the distribution of charges and electric field in the MIS structure. As a result, there is a “deformation” of the capacitance-voltage characteristic (CVC) of the MIS capacitor, while the magnitude of the shift of the CVC along the voltage axis is proportional to the gas concentration. The operation principle of MIS sensors, methods for setting operating modes and measuring the useful signal are described in detail in [24].

The sensors were calibrated for low nitrogen dioxide concentrations using a NO_2 microflow source and a thermal diffusion type gas and vapor generator equipped with auxiliary gas flow controllers for additional dilution with a flow of up to 15 L/min. The calibration results are shown in Fig. 2.

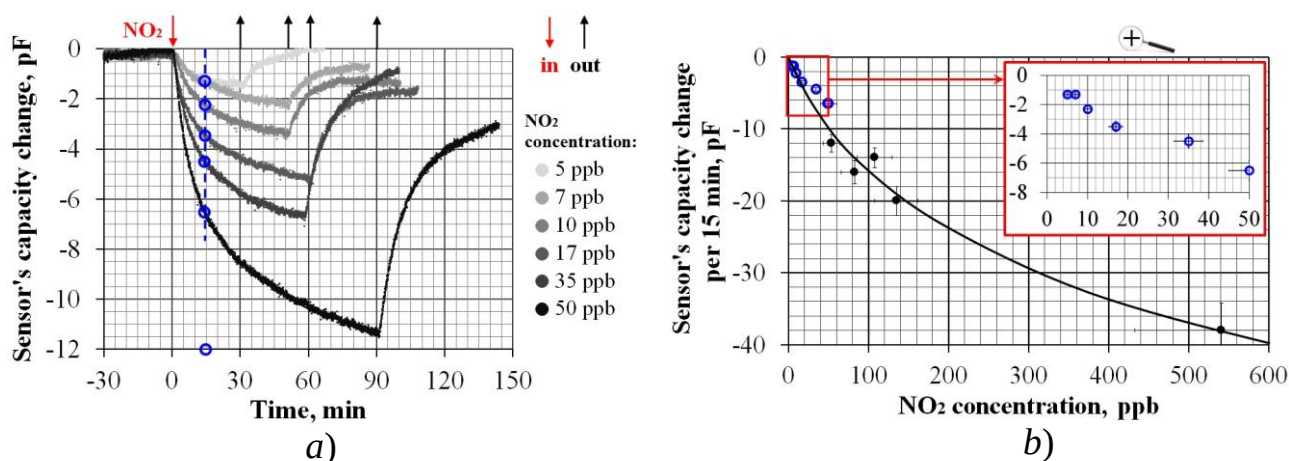


Fig. 2. Calibration results of MIS sensor sensitivity to NO_2 with operation sensor's temperature 100°C (type of MIS structure $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$): (a) dynamics of the sensor's capacity change over time when concentration is established ("in") and removed ("out"); (b) calibration curve of the sensor's capacity change depending on NO_2 concentrations per 15 min of gas "in".

Relatively long values of the response time parameters (Fig. 2, a) are typical for adsorption-type gas-sensitive sensors operating in the range of ppb concentrations [25,26]. For further experiments on the nitro compound vapor thermal decomposition, a calibration curve was consciously applied corresponding to incomplete responses for 15 min after establishing various NO_2 concentrations (Fig. 2, b). This is due to the peculiarities of experiments with nitro compound samples, which will be described below.

The scheme of experimental installation, on which the MIS sensor's sensitivity to nitro compound vapor was studied, is shown in Fig. 3. A photograph of the installation was shown earlier in the publication [22].

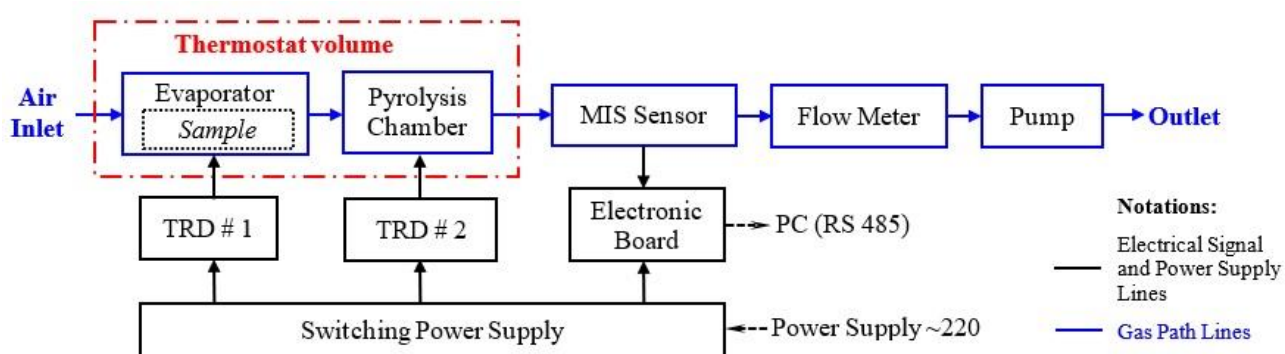


Fig. 3. Structural-functional diagram of the experimental setup for studying the sensitivity of MIS sensors to aromatic nitro compound vapor. TRD are thermoregulation devices to maintain and control the evaporator's and pyrolysis chamber's temperature.

A sample of nitro compound traces on the foil was placed in the evaporator, where the sample was heated up to $40 - 80^\circ\text{C}$ in a controlled manner to increase the vapor pressure and create a stable concentration of the nitro-containing gas. In the pyrolysis chamber the evaporated sample was heated to $400 - 700^\circ\text{C}$, after which it fed to the MIS sensor to detect the concentration of pyrolysis products. The operation

principle of the installation was described in more detail in [22]. Nitro compound samples were prepared by the method of controlled sample dissolution of the starting material in high purity acetone using a laboratory electronic scales CAUW-120D ($\text{RMS} \leq 0.02 \text{ mg}$) and a pipette dispenser (no worse than $\pm 3\%$).

The first series of experiments was aimed at establishing the nitro compound samples' productivity (with a substance mass of at least 1 mg) depending on the evaporator heating temperature and evaporation area (Fig. 4). The evaporator temperature of 70°C was taken as the optimal value, which is sufficient to maintain the sublimation rate at the level of $1.7 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{min}$ from an area of $5 \pm 1 \text{ cm}^2$, which, at a sampling flow of 0.5 L/min, corresponds to the concentration nitro compound vapor at the level of $3.5 \text{ ng}/\text{cm}^3$ ($\approx 380 \text{ ppb}$). As can be seen from Fig. 4, data on the evaporation rate of nitro compound are confirmed in several samples at different temperatures, and the experimental measurement error decreases as the evaporation area of the nitro compound samples increases. The pyrolysis chamber design described in [22] at a sampling flow of 0.5 L/min allows exposing nitro compound vapor to high temperatures for about 1 s.

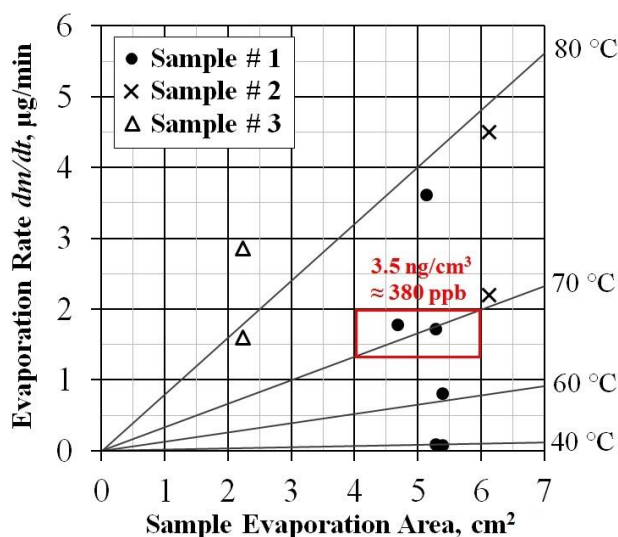


Fig. 4. Experimental data on the evaporation rate of the samples dm/dt with an initial mass of a substance for samples #1–3 of at least $1.4 \pm 0.2 \text{ mg}$ depending on the evaporator heating temperature and evaporation area of the sample (sampling flow rate 0.5 L/min).

The next step was to determine the pyrolysis chamber's optimal heating temperature to maintain an efficient process of nitro compound vapor's pyrolysis in the gas phase according to the radical mechanism with the NO_2 group's elimination. The efficiency criterion in this case was the dynamics and magnitude of the MIS sensor's response (electric capacity change) to pyrolysis products. The experimental results are shown in Fig. 5 and Fig. 6.

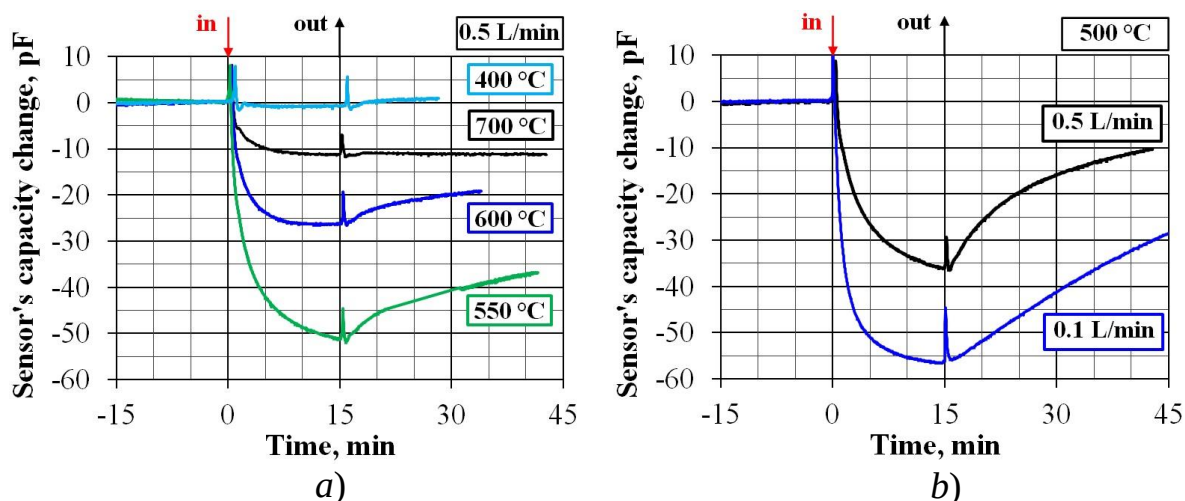


Fig. 5. (a) MIS sensor responses to nitro compound vapor pyrolysis products with a concentration of about 3.5 ng/cm^3 (380 ppb; the initial mass of nitro compound in the sample is at least 1 mg; evaporation area $5 \pm 1 \text{ cm}^2$) depending on the pyrolysis chamber heating temperature. Sampling flow 0.5 L/min. (b) Influence of the sampling flow on the sensor response at a fixed pyrolysis chamber's heating temperature of 500°C (under the same nitro compound vapor concentration about 3.5 ng/cm^3).

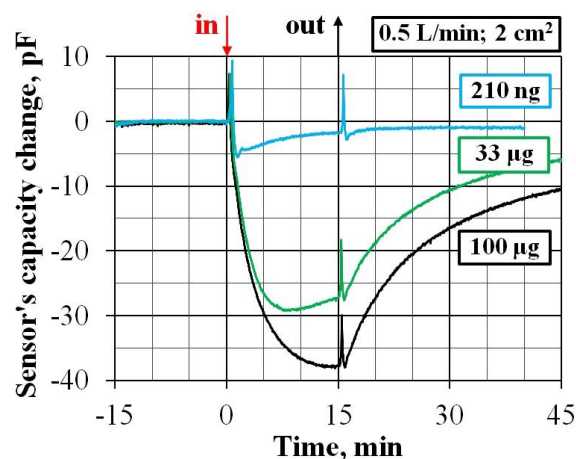


Fig. 6. An illustration of the decrease in the nitro compound vapor concentration during the experiment due to the small initial mass of the nitro compound in the sample (less than 100 µg at an evaporation area of 2 cm^2) and a significant reduction in the evaporation area during 15 min of the sample heating in the evaporator. The pyrolysis chamber's heating temperature is 500°C .

As can be seen from Fig. 5, the MIS sensor's sensitivity to nitro compound vapor appears when the sample is exposed to a temperature of 400°C in the pyrolysis chamber. As the temperature rises (up to approximately 550°C), the response increases, and then (from 550 to 700°C) decreases, while the responses' time parameters increase, which indicates a change in the reaction mechanism and, as a result, pyrolysis products. An increase in the vapor's exposure detention under heating due to a decrease in the sampling flow (Fig. 5, b) also affects the pyrolysis mode. Thus, using the MIS sensor, it was possible to experimentally confirm the data of quantum chemical calculations [27] and establish the maximum sensor's response when a nitro compound vapor sample is exposed to a $500 - 550^\circ\text{C}$ temperature for a 1 s average duration.

In further experiments to determine the MIS sensors' sensitivity threshold to the nitro compound vapor's pyrolysis products, the values of the pyrolysis chamber heating temperature of 500°C and the sampling flow of 0.5 L/min were taken as the optimal, at which the sensor response for 15 min to the nitro compound concentration 380 ppb amounted to 36 pF. According to the graduation in Fig. 2, *b*, this response value corresponds to a concentration of 460 ppb NO₂ in the products of nitro compound pyrolysis, which correlates with the error of the experimental technique and indicates the nitroarene molecules' pyrolysis process by the radical cleavage mechanism of the C–N bond with the separation of one NO₂ group [27]. However, as the nitro compound mass in the samples decreased, their productivity fell directly during the experiment due to the evaporation area's instability (Fig. 6). Therefore, to record the sensor response to low nitro compound vapor's concentrations, including 1 ng (Fig. 7, *a*), the sample evaporation area was reduced first to 2 cm², and then to 1 cm², while the sampling flow was also reduced to 0.1 L/min. For the experiment's purity, each measurement for 1 ng of nitroarene detection was preceded by a series of measurements with empty foil, which was subsequently used as a substrate for the sample (Fig. 7, *a*).

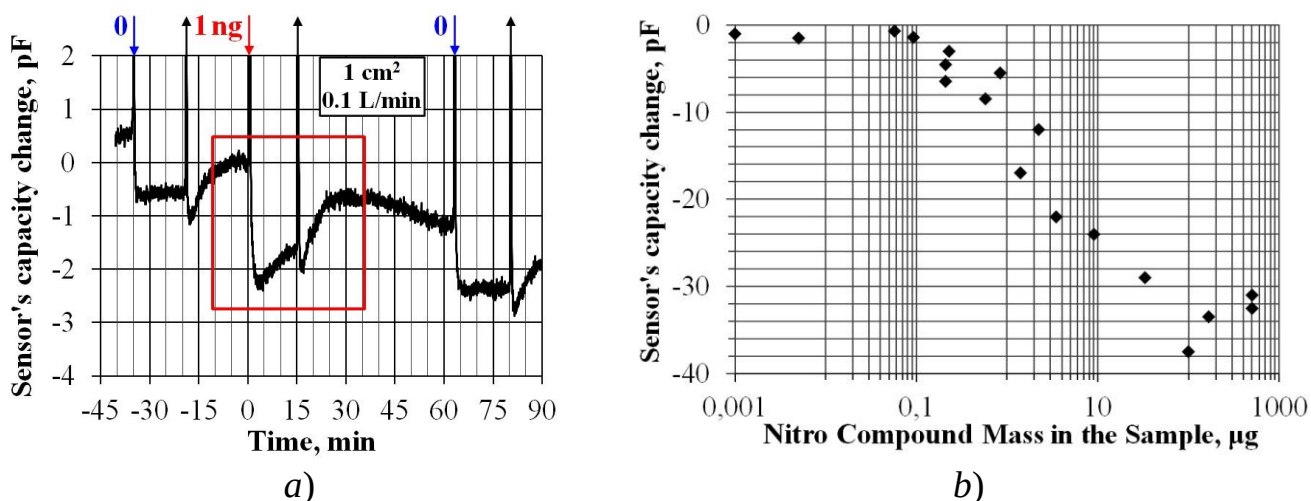


Fig. 7. (a) MIS sensor's response to a 1 ng nitro compound sample (the beginning moment of the concentration exposure is indicated by the red down arrow). The zero next to the blue down arrow indicates an empty foil measurement. The black arrows up indicate the end moments of the concentration exposure. (b) Experimental data on the dependence of the MIS sensors' response of the nitro compound mass in the sample with an evaporation area from 1 to 6 cm² and sampling flow from 0.1 to 0.5 L/min.

Summary experimental data on the dependence of the MIS sensors' response of the nitro compound mass in the sample are shown in Fig. 7, *b*.

Assuming that 1 ng of nitro compound evaporated completely in 3 min (Fig. 7, *a*), we can estimate the concentration of nitroarene vapor as $1 \text{ ng} / (3 \text{ min} \times 0.1 \text{ L/min}) = 3.3 \text{ ng/L}$, what means $3.3 \times 10^{-12} \text{ g/cm}^3$. However, reducing the flow to 0.1 L/min could increase the response due to the nitro compound vapor thermal decomposition with the formation of one or more NO₂ molecules (Fig. 5, *b*). According to the graduation in Fig. 2, *b*, the limit of NO₂ concentration detection (LOD) for the MIS sensor is at the level of 2–3 ppb, which, in terms of nitro compound vapor, is 10^{-11}

g/cm^3 . Therefore, it is possible to estimate the nitro compound vapor LOD for the MIS sensor in this work from 10^{-11} to $10^{-12} \text{ g}/\text{cm}^3$.

It is clear that in order to maintain a high level of MIS sensors' sensitivity to nitro compound vapor at the stage of a commercial product, a margin of sensitivity is required and, as a result, a search for ways to improve the technology for manufacturing gas-sensitive MIS structures. The beginning of this path was laid in [19, 20], where the results of a sensitivity comparison of MIS sensors with films of various materials (obtained by different physical-chemical methods) under a Pd electrode at ppb-concentration of NO_2 and ppm-concentration of H_2 are presented. The effect of a significant increase in the MIS sensors' sensitivity to NO_2 is also described there when an SnO_2 thin layer, obtained by reactive magnetron sputtering, is introduced into the Pd- SiO_2 -Si structure. To be able to estimate the increase in the sensitivity level to NO_2 in Fig. 8 shows the response of MIS sensor with the Pd- SnO_2 - SiO_2 -Si structure at a concentration of 110 ppb. As can be seen, the change in the sensor's electrical capacitance is maximum at a bias voltage of minus $(2.2 \pm 0.7) \text{ V}$ and is $210 \pm 10 \text{ pF}$, which is an order of magnitude higher compared to the similar response of MIS sensors with the Pd- SiO_2 -Si structure (see Fig. 2, b).

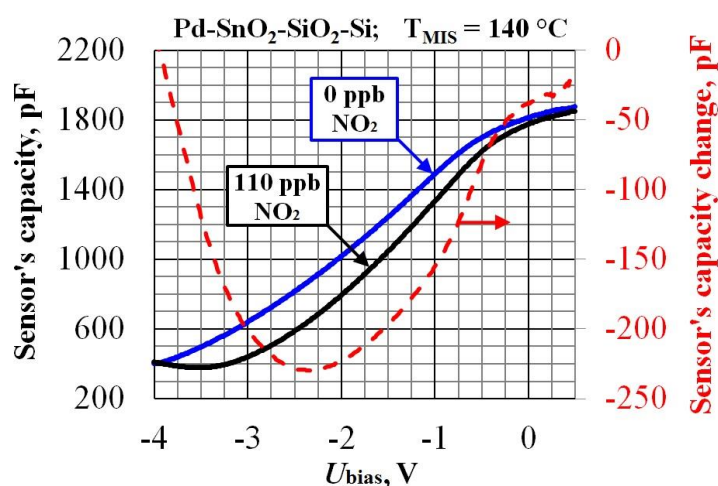


Fig. 8. Shift in the CVC of the MIS sensor with the Pd- SnO_2 - SiO_2 -Si structure under the act of 110 ppb NO_2 . The blue solid line is the CVC of the sensor in an atmosphere of the clean dry air, the black line is the CVC in an environment of 110 ppb NO_2 in the air. The red dotted line is the magnitude of the change in electric capacitance under the influence of gas depending on the bias voltage applied to the electrodes of the MIS structure.

It was shown in [19, 23] that such an increase in the sensitivity to NO_2 due to the improvement of the technology for manufacturing capacitive MIS structures for gas sensitive sensors based on them makes it possible to improve the LOD parameters of NO_2 (and, consequently, the LOD of nitro-containing gases) by at least five times. In particular, due to this, the results of this work have received practical implementation in the design and creation of the first of its kind prototype detector of nitro-containing substances based on the MIS sensor [23].

CONCLUSION

Various temperature and time modes of high-energy nitro compound vapor pyrolysis in the gas phase have been studied. Optimal modes have been established

for using the pyrolysis method in determining low concentrations of nitro-containing gases using sensors based on MIS capacitors.

It has been established that the MIS sensor's sensitivity to nitro compound vapor appears when a gaseous sample is exposed to a temperature of 400°C with an average of 1 s. The MIS sensor's response to nitro compound vapor is maximized when a gaseous sample is exposed to a temperature of 500 – 550°C with an average exposure time 1 s.

The limit of detection for nitro compound mass and vapor concentration in the air by MIS sensors with the Pd-SiO₂-Si structure were established: 1 ng and 10⁻¹¹ – 10⁻¹² g/cm³, respectively, which can be further improved due to the effect of increasing (on the order) of the MIS sensor's sensitivity to NO₂ through the introduction into the Pd-SiO₂-Si structure of the SnO₂ layer, obtained by reactive magnetron sputtering.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 18-79-10230).

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. Chachkov, D.V. (2005). *Influence of the molecular structure on the competition features of various primary act mechanisms of the C-nitro compounds gas-phase decomposition according to the results of quantum chemical calculations* (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan State Technological University (in Russ.).
2. Pat. 2547576, Russian Federation, 2015.
3. Pat. 139183, Russian Federation, 2014.
4. Pat. 2577781, Russian Federation, 2016.
5. Pat. 140352, Russian Federation, 2014.
6. Pat. 2460067, Russian Federation, 2012.
7. Pat. 159783, Russian Federation, 2014.
8. Shaltaeva, Yu., Podlepetsky, B., & Pershenkov, V. (2017). Detection of gas traces using semiconductor sensors, ion mobility spectrometry, and mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry*, 23(4), 217–224. <https://doi.org/10.1177/1469066717720795>
9. Lakkis, S., Younes, R., Alayli, Y., & Sawan, M. (2014). Review of recent trends in gas sensing technologies and their miniaturization potential. *Sens. Rev.*, 34, 24–35. <https://doi.org/10.1108/SR-11-2012-724>
10. Zyryanov, G.V., Kopchuk, D.S., Kovalev, I.S., Nosova, E.V., Rusinov, V.L., & Chupakhin, O.N. (2014). Chemosensors for detection of nitroaromatic compounds (explosives). *Russ. Chem. Rev.*, 83(9), 783–819 (in Russ). <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n09ABEH004467>
11. Udrea, F., Sunglyul, M., Gardner, J.W., Park, J., Ali, S., Choi, Y., Guha, P., Vieira, S., Kim, H., & Kim, S.H. (2007). Three technologies for a smart miniaturized gas-sensor: SOI CMOS, micromachining, and CNTs-Challenges and performance. *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. IEEE*. P. 831–834. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2007.4419077>
12. Oprea, A., Barsan, N., & Weimar, U. (2009) Work function changes in gas sensitive materials: Fundamentals and applications. *Sens. Actuators B Chem.*, 142, 470–493. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.043>

13. Lundstrom, I., Sundgren, H., Winqvist, F., Eriksson, M., Krants-Rulcker, C., & Lloyd-Spets, A. (2007). Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linkoping. *Sens. Actuators B Chem.*, 121, 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.046>
14. Lundstrom, I., Shivaraman, M.S., Svensson, C., & Lundkvist, L. (1975). Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 26, 55–57. <https://doi.org/10.1063/1.88053>
15. Andersson, M., Pearce, R., & Lloyd Spetz, A. (2013) New generation SiC based field effect transistor gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.*, 179, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.059>
16. Irkha, V.I., & Konstantinov, K.V. (2013). MIS-Transistors as a Detectors of Gases. *Proceedings of the O.S. Popov ONAT*, 2, 62–65 (in Russ). <https://biblio.suitt.edu.ua/bitstream/handle/123456789/91/4.%20Ирха%2C%20Константинов%20%28%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
17. Shamin, A.A. & Golovyashkin, A.N. (2014). Modeling the sensitivity of a gas sensor based on an MIS transistor. *Young Scientist*, 9(68), 228–231 (in Russ). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21639251>
18. Bolodurin, B.A., Mikhailov, A.A., Filipchuk, D.V., Etrekova, M.O., Korchak, V.Yu., Pomazan, Yu.G., Litvinov, A.V., & Nozdrya, D.A. (2018). Comprehensive Research on the Response of MIS Sensors of Pd–SiO₂–Si and Pd–Ta₂O₅–SiO₂–Si Structures to Various Gases in Air. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(12), 2732–2739. <https://doi.org/10.1134/S1070363218120435>
19. Samotaev, N., Oblov, K., Litvinov, A., & Etrekova, M. (2019). SnO₂–Pd as a Gate Material for the Capacitor Type Gas Sensor. *Proceedings of 8th GOSPEL Workshop*, 14(1), 10, 153–156. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019014010>
20. Etrekova, M., Litvinov, A., Samotaev, N., Filipchuk, D., Oblov, K., & Mikhailov, A. (2020) Investigation of Selectivity and Reproducibility Characteristics of Gas Capacitive MIS Sensors. *Proceedings of the International youth conference on electronics, telecommunications and information technologies YETI*, 87–95. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_10
21. Samotaev, N., Oblov, K., Etrekova, M., Veselov, D., Ivanova, A., & Litvinov, A. (2019). Improvement of Field Effect Capacity Type Gas Sensor Thermo Inertial Parameters by Using Laser Micromilling Technique. *Materials ICMMPM*, 977, 256–260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.977.256>
22. Litvinov, A.V., Samotaev, N.N., Etrekova, M.O., & Mikhailov, A.A. (2019). The detection of nitro compounds by using MIS-sensor. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 498, 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/498/1/012020>
23. Samotaev, N., Litvinov, A., Etrekova, M., Oblov, K., Filipchuk, D., & Mikhailov, A. (2020). Prototype of Nitro Compound Vapor and Trace Detector Based on a Capacitive MIS Sensor. *Sensors (Switzerland)*, 20(5), 1514. <https://doi.org/10.3390/s20051514>
24. Samotaev, N.N., Litvinov, A.V., Podlepetsky, B.I., Etrekova, M.O., Philipchuk, D.V., Mikhailov, A.A., Bukharov, D.G., & Demidov, V.M. (2019) Methods of measuring the output signals of the gas-sensitive sensors based on MOS-capacitors. *Sensors & System*, 5(236), 47–53 (in Russ). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38532131>
25. Donarelli, M., Prezioso, S., Perrozzi, F., Bisti, F., Nardone, M., Giancaterini, L., Cantalini, C., & Ottaviano, L. (2015). Response to NO₂ and other gases of resistive chemically exfoliated MoS₂ based gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.*, 207, 602–613. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.099>
26. Kwoka, M., & Szuber, J. (2020). Studies of NO₂ gas-sensing characteristics of a novel room-temperature surface-photovoltage gas sensor device. *Sensors (Switzerland)*, 20, 408. <https://doi.org/10.3390/s20020408>
27. Nguyen, V.B. (2014) *Molecular structure and mechanisms of reactions of gas-phase decomposition of anion and cation radicals of some C-, N-, O-nitro compounds according to quantum chemical calculations* (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan State Technological University (in Russ).



Методика измерений массовых концентраций агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц в водных матрицах

А. А. Кузовкова[✉], М. С. Турко, Т. П. Крымская

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: zav_lsi@rspch.by

Поступила в редакцию: 11.05.2022 г.; после доработки: 19.05.2022 г.; принята в печать: 23.05.2022 г.

Аннотация – В химической промышленности при производстве материалов и изделий используют различные вещества, выступающие в роли мономеров, растворителей, катализаторов, стабилизаторов, антиоксидантов и т. д. В частности, при изготовлении полимерных материалов широко используется агидол-40 как антиоксидант, ацетофенон как растворитель, вулкацит-П-экстра Н и сульфенамид Ц как вулканизаторы. Данные вещества могут мигрировать из материалов и изделий в водные матрицы. В мире не существует методики их совместного определения. Впервые разработана методика одновременного определения агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц в водных матрицах. Определение проводят с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектированием при 240 нм и метода абсолютной калибровки. Предварительно вещества двукратно экстрагируют из 50 см³ водной вытяжки дихлорметаном по 30 см³, полученный экстракт концентрируют под вакуумом, сухой остаток растворяют в ацетонитриле (1 см³). В качестве стационарной фазы используется колонка Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) (250 мм × 3,0 мм, зернение 5,0 мкм; температура термостата 25°C). Смесь воды с ацетонитрилом и 2-пропанолом в соотношении 4:74:22 (по объему) используется как подвижная фаза. Предел количественного определения массовой концентрации вулкацита в водной вытяжке из товаров потребления составляет 0,31 мг/дм³, сульфенамида Ц – 0,08 мг/дм³, агидола-40 – 0,13 мг/дм³, ацетофенона – 0,02 мг/дм³.

Ключевые слова: массовая концентрация, высокоэффективная жидкостная хроматография, УФ-детектирование.

Indication and identification of hazardous substances

Measurement method of agidol-40, acetophenone, vulkacite-P-extra N, sulphenamide C mass concentrations in aqueous matrices

Anna A. Kuzovkova[✉], Marina S. Turko, and Tatyana P. Krymskaya

Republican Unitary Enterprise “Scientific Practical Centre Of Hygiene”,
Minsk, Republic of Belarus, e-mail: zav_lsi@rspch.by

Abstract – In the chemical industry various substances are used in the production of materials and products, acting as monomers, solvents, catalysts, stabilizers, antioxidants, etc. In particular, in the production of polymeric materials agidol-40 is widely used as an antioxidant, acetophenone as a solvent, vulkacit-P-extra H and sulfenamide C as vulcanizers. These substances can migrate from materials and products into water matrices. There is no method of their joint determination in the world. For the first time a method for the simultaneous determination of agidol-40, acetophenone, vulkacite-P-extra H, and sulfenamide C in aqueous matrices has been developed. The determination is carried out by high-performance liquid chromatography (HPLC) with detection at 240 nm and absolute calibration method. Preliminarily the substances are extracted twice from 50 cm³ of an aqueous extract with dichloromethane, 30 cm³ each, the resulting extract is concentrated under vacuum, the dry residue is dissolved in acetonitrile (1 cm³). A Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) column (250 mm × 3.0 mm, grain size 5.0 μm; thermostat temperature 25°C) is used as a stationary phase. A mixture of water with acetonitrile and 2-propanol in a ratio of 4:74:22 (v : v) is used as a mobile phase. The limit of quantitative detection of vulkacit in water extracts from consumer goods is 0.31 mg/dm³, sulphenamide C – 0.08 mg/dm³, agidol-40 – 0.13 mg/dm³, acetophenone – 0.02 mg/dm³.

Keywords: mass concentration, high-performance liquid chromatography, UV detection.

ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности при производстве материалов и изделий используют различные вещества, выступающие в роли мономеров, растворителей, катализаторов, стабилизаторов, антиоксидантов и т. д. В частности, агидол-40 (сухой порошок или крупнокристаллические гранулы) широко применяется как адсорбент и абсорбент, окислитель и восстановитель, процессинговая добавка (ускоритель, активатор), антиоксидант, стабилизатор (в том числе как ультрафиолетовый стабилизатор, защищающий изделия от деградации при воздействии ультрафиолета) при производстве товаров потребления, в частности пластиковых и резиновых изделий, в том числе игрушек для детей, игровых площадок, спортивных товаров. Может входить в состав пищевой упаковки, бумажных тарелок, одноразовых столовых приборов и др. [1]. Из-за своих адсорбирующих свойств агидол-40 может использоваться как средство для впитывания жидкости; благодаря своим адгезивным свойствам входит в состав клеев и связующих веществ различного назначения; применяется в средствах по уходу за автомобилями; используют в качестве наполнителя в красках, текстиле, пластмассе и т. д.; входит в состав изоляционных материалов для защиты зданий от шума, холода и т. д., а также в электроизоляционных материалах; используют при производстве различных смазочных материалов (в том числе для двигателей), тормозных жидкостей, масел и т. д. [1]. Агидол-40 по системе Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) имеет название 4-[[3,5-би[(3,5-дитертбутил-4-гидроксифенил)метил]-2,4,6-триметилфенил] метил]-2,6-дитертбутилфенол, его CAS-номер (Chemical Abstracts Service number) 1709-70-2 [1]. Для человека агидол-40 может представлять опасность при случайном проглатывании, при контакте с кожей и глазами, при вдыхании. Для широких

слоев населения агидол-40 может быть опасен при использовании товаров, изготовленных из несертифицированных полимерных материалов, а также некачественной бытовой химии. Агидол-40 токсичен с долгосрочными последствиями для водных организмов [2].

Ацетофенон (бесцветная жидкость), помимо того, что используют в химической промышленности в качестве специального растворителя для пластмасс и смол, катализатора в полимеризации олефинов и фотосенсибилизатора в органическом синтезе, применяют при производстве пищевых продуктов и табачных изделий как ароматизатор, в парфюмерно-косметической продукции как отдушку (имеет сладкий резкий запах цветов апельсина или жасмина). По системе IUPAC ацетофенон имеет название 1-фенилэтанон, его CAS-номер 98-86-2 [3]. У человека при прямом воздействии ацетофенон может вызывать раздражение кожи или глаз, в высоких концентрациях пары могут быть наркотическими [3]. На широкие массы населения ацетофенон может воздействовать через загрязненные атмосферный воздух, почву, питьевую воду [5–6] и некачественные товары потребления [7, 8]. В мире разрабатываются технологии по очистке воды от ацетофенона на основе различных подходов, в частности импульсного коронного разряда [6].

Сульфенамид Ц (сухой порошок или крупнокристаллические гранулы кремового цвета) используется в химической промышленности как ускоритель вулканизации резин (вулканизатор) [9, 10]. По системе IUPAC сульфенамид Ц имеет название *N*-(1,3-бензотиазол-2-илсульфанил)циклогексанамин, его CAS-номер 95-33-0 [9]. Сульфенамид Ц может вызывать у человека аллергическую кожную реакцию. Очень токсичен для водных организмов [9].

Вулкацит-П-экстра Н (белый порошок без запаха) используется в химической промышленности как ускоритель вулканизации быстрого действия, применяется при производстве пластиковых полимеров и резин [11, 12]. По системе IUPAC вулкацит-П-экстра Н, имеет следующее название: цинк-*N*-этил-*N*-фенилкарбамодитиоат (по-английски Zinc *N*-ethyl-*N*-phenylcarbamodithioate). Его CAS-номер: 14634-93-6 [13]. Вулкацит-П-экстра Н по параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении отнесен к малоопасным веществам (4 класс опасности). Вызывает слабое раздражение кожи и слизистых оболочек глаз, не проникает через неповрежденные кожные покровы. Оказывает сенсибилизирующее действие. Может обладать репротоксическим, тератогенным и мутагенным действием [12, 13]. Очень токсичен для водных организмов с долгосрочными последствиями [13]. Мигрирует в воду из бутадиен-нитриловых вулканизаторов после 3-дневной экспозиции при 20 °C на уровне 0,08 мг/дм³ [14].

Уровни миграции агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц из товаров потребления в водные вытяжки регламентируются рядом Технических регламентов Евразийского экономического союза (далее – ЕАЭС), в частности, ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» (далее – ТР ТС 007/2011) [7], ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» (далее – ТР ТС 008/2011) [8]. В соответствии с ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011 значения минимально

допустимых количеств миграции в водные вытяжки вышеперечисленных веществ из товаров, изготовленных из полимерных материалов и предназначенных для детей и подростков, составляют для вулкацита-П-экстра Н – 1,0 мг/дм³, для сульфенамида Ц – 0,4 мг/дм³, для агидола-40 – 1,0 мг/дм³, для ацетофенона – 0,1 мг/дм³.

В настоящее время в Республике Беларусь и странах ЕАЭС определение концентраций ацетофенона, сульфенамида Ц и вулкацита-П-экстра Н в водных вытяжках из товаров потребления проводят по [15] с использованием метода тонкослойной хроматографии. Данный метод характеризуется длительным временем анализа, при этом не отличается высокой чувствительностью и специфичностью. Для определения уровней миграции агидола-40 в водные вытяжки из товаров потребления в Республике Беларусь и странах ЕАЭС методики не существует.

В мире, в принципе, не разработана методика одновременного определения ацетофенона, агидола-40 (Irganox 1330), сульфенамида Ц, вулкацита-П-экстра Н в какой-либо матрице каким-либо способом, но представлены методы определения ацетофенона и агидола-40 (Irganox 1330).

Методы определения ацетофенона, как правило, основаны на использовании газовой хроматографии с хромато-масс-спектрометрическим детектором с предварительным концентрированием аналита органическим растворителем [16–19]. Однако разработаны и методы определения ацетофенона на основе ВЭЖХ. В частности, на сайте компании Macherey-Nagel [20] представлена информация об условиях ВЭЖХ ацетофенона на обратно-фазовой колонке. Также бразильские ученые разработали метод определения ацетофенона и других кетонов в алкогольной продукции с предварительным получением их 2,2-динитрофенилгидразонов и последующей ВЭЖХ [21].

В мире существует масса научных работ по одновременной ВЭЖХ антиоксидантов, используемых при производстве полимерных материалов: агидола-40 (Irganox 1330, Ehtanox 330), Irganox 1010, Irganox 1076 и Irgafos 168. Например, на сайте компании Sigma-Aldrich [22] представлена информация об условиях ВЭЖХ агидола-40 (Ehtanox 330), Irganox 1010, Irganox 1076 и Irgafos 168. В статье [23] представлена сводная таблица, где отражены все имеющиеся подходы и методики определения фенольных антиоксидантов в полимерных материалах методом ВЭЖХ.

Из анализа литературных данных следует, что метод ВЭЖХ, который характеризуется высокой чувствительностью и селективностью, и жидкостная экстракция являются возможным решением для одновременного определения, по крайней мере, ацетофенона и агидола-40, в водных вытяжках.

Целью наших исследований явилась разработка методики определения массовых концентраций агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц в водных матрицах на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием в УФ-свете.

Данная методика будет востребована при проведении санитарно-гигиенических испытаний товаров, изготовленных из полимерных материалов и предназначенных для детей и подростков, на соответствие требованиям

ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011. Методика также может быть использована для определения агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц в любых водных матрицах, включая питьевую воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При разработке методики измерений массовых концентраций агидола-40, вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона в водных вытяжках из товаров потребления и проведении экспериментальных исследований показателей точности данной методики использовали следующие реактивы: вулкацит-П-экстра Н с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (производство «TCI», Япония); сульфенамид Ц с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (производство «TCI», Япония); ацетофенон с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (производство «Acros Organics», Бельгия); агидол-40 с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (производство «Sigma Aldrich», США); вода дистиллированная; ацетонитрил для ВЭЖХ (производство «Carlo Erba», Франция); дихлорметан для ВЭЖХ (производство «Carlo Erba», Франция); 2-пропанол для ВЭЖХ (производство «Carlo Erba», Франция).

Разработку методики вели с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent 1260 Infinity, оснащенного диодно-матричным детектором с диапазоном длин волн регистрации спектров и сигналов 190–450 нм, хроматографической колонкой Nucleodur C18 Pyramid (длиной 250 мм, внутренним диаметром 3,0 мм, зернением 5,0 мкм, производство «Macherey-Nagel», Германия), программным обеспечением Agilent ChemStation Rev.B.04.01 (производство «Agilent Technologies», США).

При проведении исследований по оцениванию рабочих характеристик методики измерений устанавливали показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) определяли для каждого вещества для всего диапазона определения. Статистические данные получены по результатам измерений модельных проб водных вытяжек: в 50 см³ водных вытяжек из товаров потребления, изготовленных из резино-латексных композиций, вносили по 1,0 см³: 1) градуировочного раствора с массовой концентрацией вулкацита-П-экстра Н 25 мкг/см³, сульфенамида Ц 10,0 мкг/см³, ацетофенона 2,5 мкг/см³, агидола-40 25 мкг/см³; 2) градуировочного раствора с массовой концентрацией вулкацита-П-экстра Н 50 мкг/см³, сульфенамида Ц 20 мкг/см³, ацетофенона 5,0 мкг/см³, агидола-40 50 мкг/см³; 3) градуировочного раствора с массовой концентрацией вулкацита-П-экстра Н 100 мкг/см³, сульфенамида Ц 40 мкг/см³, ацетофенона 10,0 мкг/см³, агидола-40 100 мкг/см³.

Водные вытяжки из товаров потребления, изготовленные из резино-латексных композиций, получали как описано в главе 3 Инструкции по применению № 016-1211 «Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей» [24] со ссылкой на п.3.71 ГОСТ 25779-90 [25]: модельная среда – дистиллированная вода; соотношение массы образца

к объему модельной – 1:10; измельчение образца на фрагменты размером 1 см × 1 см; экспозиция – 3 ч; температура экспозиции – 37°C.

Далее проводили пробоподготовку и хроматографический анализ согласно разработанной методике измерений (описано ниже). В ходе внутрилабораторных исследований показателей прецизионности разработанной методики для каждого вещества на каждом уровне измерений в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «персонал, выполняющий измерения» и «время» было проведено по 16 определений. Каждое определение включало 2 единичных результата испытаний, полученных в условиях повторяемости. Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для каждого вещества на 3-х уровнях измерений составило 96.

Показатель повторяемости $S_r, \%$, устанавливали как максимальное относительное стандартное отклонение повторяемости из значений, рассчитанных для каждого уровня. Показатель промежуточной прецизионности $S_{r_{I(ТО)}}, \%$, определяли как максимальное относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности из значений, рассчитанных для каждого уровня.

Предел повторяемости, $r, \%$, и предел промежуточной прецизионности, $R, \%$, устанавливали по формулам

$$r = 2,8 \times S_r, \quad (1)$$

$$R = 2,8 \times S_R. \quad (2)$$

Правильность метода оценивали показателем степени извлечения. Степень извлечения вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 изучали в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа модельных проб. В качестве модельных проб использовали: 1) водные вытяжки из товаров потребления, изготовленных из резино-латексных композиций; 2) водные вытяжки из товаров потребления, изготовленных из резино-латексных композиций, с известной массовой концентрацией вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40, полученные путем внесения в 50 см³ водной вытяжки по 1,0 см³: а) градуировочного раствора с массовой концентрацией вулкацита-П-экстра Н 25 мкг/см³, сульфенамида Ц 10,0 мкг/см³, ацетофенона 2,5 мкг/см³, агидола-40 25 мкг/см³; б) градуировочного раствора с массовой концентрацией вулкацита - П-экстра Н 50 мкг/см³, сульфенамида Ц 20 мкг/см³, ацетофенона 5,0 мкг/см³, агидола-40 50 мкг/см³. Далее проводили пробоподготовку и хроматографический анализ согласно разработанной методике измерений (описано ниже).

При проведении исследований показателя правильности методики для каждого вещества для каждого уровня измерений было проведено по 8 определений. Каждое определение включало 2 единичных результата испытаний, полученных в условиях повторяемости. Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для каждого вещества на 2-х уровнях измерений составило 32.

Величину степени извлечения метода, Rec_i , получали по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (3)$$

где P_i – результат единичного определения массовой концентрации вулкацита (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в пробе с добавкой, мг/дм³;
 P_0 – массовая концентрация вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в пробе без добавки, мг/дм³;
 γ – массовая концентрация вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40), внесенная в пробу, мкг/см³.

Рассчитывали среднюю степень извлечения вулкацита, (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) Rec в относительных единицах и в %.

Для установления градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации вещества в растворе, готовили шесть серий градуировочных растворов по пяти значениям массовой концентрации вещества по всему диапазону определяемых массовых концентраций: для агидола-40 и вулкацита-П-экстра Н от 25,0 мкг/см³ до 100,0 мкг/см³, сульфенамида Ц от 10,0 мкг/см³ до 40,0 мкг/см³, ацетофенона от 2,5 мкг/см³ до 10,0 мкг/см³. Параметры градуировочной характеристики рассчитывали методом наименьших квадратов.

Для расчета относительной расширенной неопределенности методики была разработана модель измерения массовой концентрации каждого вещества в водной вытяжке X , мг/дм³, которую можно записать в следующем виде:

$$X = \frac{C \times V \times F}{V_1 \times Rec}, \quad (4)$$

где C – массовая концентрация вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг/см³;

V – объем ацетонитрильного экстракта, подготовленного к хроматографированию, см³ (1,0 см³);

V_1 – объем водной вытяжки, взятый для анализа, (50,0 см³);

F – фактор повторяемости;

Rec – степень извлечения в относительных единицах.

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух определений, полученных в условиях повторяемости.

Исходя из модели измерений и анализа измерительной процедуры, можно выделить следующие источники неопределенности массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водной вытяжке:

1. градуировочная характеристика, т.е. случайные колебания при измерении площадей пиков, которые оказывают влияние как на отклики при проведении градуировки, так и на измеряемый отклик C_y ;
2. градуировочная характеристика, т.е. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массовой

концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в градуировочных растворах C_x ;

3. возможные расхождения между параллельными определениями (фактор сходимости, F_{cx});
4. правильность метода измерений (степень извлечения);
5. относительная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в водной вытяжке $u(X)/X$, %, находится в соответствии с законом распространения неопределенностей через относительные стандартные неопределенности влияющих величин (описаны ниже).

Относительная расширенная неопределенность массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в водной вытяжке $u(X)$, %, рассчитывается через умножение относительной суммарной стандартной неопределенности $u(X)/X$, %, на коэффициент охвата k , выбранный в предположении нормального распределения измеряемой величины. Коэффициент охвата для нормального распределения равен 2 при уровне доверия 95 %.

Расчеты показателей точности разработанных методик проводили с помощью функций программы Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований нами был разработан способ совместного определения массовых концентраций вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 (Irganox 1330) в водных вытяжках из товаров потребления. Исследуемые вещества хорошо растворимы в органических растворителях, в частности, в дихлорметане, поэтому способ основан на двукратной экстракции данных веществ из 50 см³ водной вытяжки дихлорметаном по 30 см³ на ротационном встряхивателе, концентрировании полученного экстракта под вакуумом, растворении сухого остатка в ацетонитриле (1 см³) и определении массовых концентраций веществ с применением ВЭЖХ с детекцией в УФ-свете и метода абсолютной градуировки.

При установке условий хроматографирования для совместного определения вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления опирались на информацию, представленную на сайтах компании Macherey-Nagel [20] об условиях ВЭЖХ ацетофенона и компании Sigma-Aldrich [22] об условиях ВЭЖХ агидола-40 (Ehtanox 330), Irganox 1010, Irganox 1076 и Irgafos 168.

В качестве стационарной фазы нами используется колонка NUCLEODUR[®] C18 Pyramid производства Macherey-Nagel (размером 250 мм × 3,0 мм, зернение 5,0 мкм), температура термостата колонки – 25°C. На сайте компании Macherey-Nagel [20] для ВЭЖХ ацетофенона рекомендуют использовать хроматографические колонки NUCLEOSHELL[®] RP 18 (размером 100 мм × 4,6 мм, зернением 2,7 мкм) NUCLEODUR[®] C18 Gravity (размером 100 мм × 4,6 мм, зернением 1,8 мкм), NUCLEODUR[®] C18 Gravity (размером 100 мм × 4,6 мм, зернением 3,0 мкм), NUCLEODUR[®] C18 Gravity (размером 100 мм ×

4,6 мм, зернением 5,0 мкм) при температуре термостата колонки 25°C. Для элюирования ацетофенона применяют смесь ацетонитрила с водой в начальной концентрации ацетонитрила 40 % с последующим повышением за 4 мин разделения до 100 %. Разделение ведут со скоростью потока элюента 1,5 см³/мин. Детекцию ацетофенона осуществляют при 230 нм.

В качестве подвижной фазы нами применяется смесь воды с ацетонитрилом и 2-пропанолом в соотношении 4:74:22 (по объему), режим элюирования – изократический, скорость потока подвижной фазы – 0,4 см³/мин, объем ввода пробы в колонку – 5 мм³, общая длина волны детекции – 240 нм, ширина щели – 4 нм, время анализа – 15 мин. На сайте компании Sigma-Aldrich [22] для ВЭЖХ агидола-40 и других антиоксидантов полимерных материалов при разделении на колонке Ascentis Express C18 (длиной 10 см, диаметром 3 мм, зернением 2,7 мкм) при температуре 40 °C также рекомендуют в качестве подвижной фазы использовать смесь воды, ацетонитрила и 2-пропанола, но разделение ведут со скоростью потока элюента 1,0 см³/мин в градиентном режиме: изначально используют 2-пропанол в концентрации 43%, в течение 3,6 мин изменяют концентрацию ацетонитрила с 37% до 55%, удерживают ацетонитрил в течение 2,4 мин в концентрации 55%. Объем ввода пробы в колонку составляет 5 мм³. Детекцию веществ осуществляют при 280 нм.

При установленных нами условиях хроматографирования время анализа составляет 17 мин, время удерживания ацетофенона – (3,2±0,3) мин, вулкацита-П-экстра Н – (4,0±0,3) мин, сульфенамида Ц – (4,5±0,3) мин, агидола-40 – (13,8±0,3) мин. На рисунке 1 представлена хроматограмма разделения смеси стандартных веществ агидола-40 (Irganox 1330), ацетофенона, сульфенамида Ц, вулкацита-П-экстра Н, внесенных в виде добавки в водную вытяжку из товаров потребления, полученная с использованием разработанного способа.

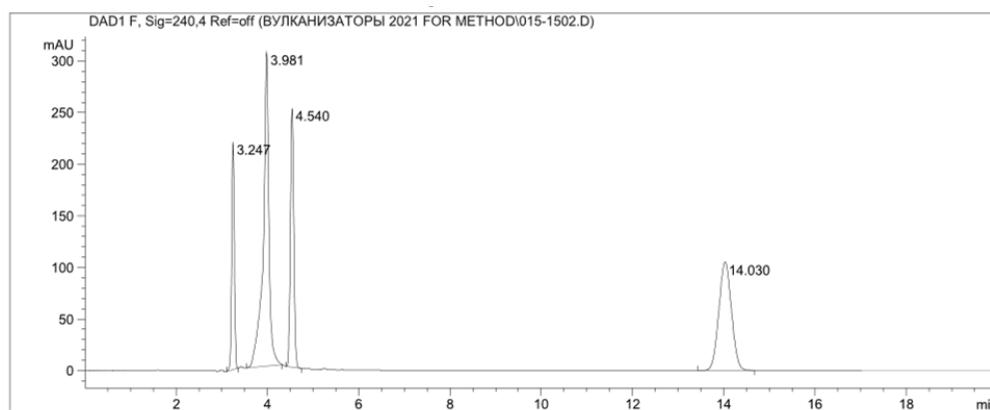


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси стандартных веществ ацетофенона в концентрации 10,0 мкг/см³ (время удерживания – 3,247 мин), вулкацита-П-экстра Н в концентрации 100,0 мкг/см³ (время удерживания – 3,981 мин), сульфенамида Ц в концентрации 40,0 мкг/см³ (время удерживания – 4,540 мин), агидола-40 в концентрации 100,0 мкг/см³ (время удерживания – 14,030 мин).

Fig. 1. Separation chromatogram of a standard substance mixture of acetophenone at a concentration of 10.0 µg/cm³ (retention time – 3.247 min), vulkacite-P-extra H at a concentration of 100.0 µg/cm³ (retention time – 3.981 min), sulfenamide C at a concentration of 40.0 µg/cm³ (retention time – 4.540 min), agidol-40 at a concentration of 100.0 µg/cm³ (retention time – 14.030 min).

Предел количественного определения массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н в водной вытяжке из товаров потребления составляет $0,31 \text{ мг/дм}^3$, сульфенамида Ц – $0,08 \text{ мг/дм}^3$, агидола-40 – $0,13 \text{ мг/дм}^3$, ацетофенона – $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

На втором этапе исследований на основе вышеуказанного способа была разработана методика измерений «Массовые концентрации вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления. Методика измерений методом ВЭЖХ». Методика устанавливает алгоритм измерений массовых концентраций вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления в диапазонах массовых концентраций: от $0,5$ до $2,0 \text{ мг/дм}^3$ для вулкацита-П-экстра Н; от $0,2$ до $0,8 \text{ мг/дм}^3$ для сульфенамида Ц; от $0,05$ до $0,2 \text{ мг/дм}^3$ для ацетофенона; от $0,5$ до $2,0 \text{ мг/дм}^3$ для агидола-40 методом ВЭЖХ.

Измерение массовых концентраций в водных вытяжках из товаров потребления согласно методике измерений включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в растворе;
- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на жидкостном хроматографе с диодно-матричным детектором.

Для установления градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) в растворе, готовят шесть серий градуировочных растворов по пяти значениям массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н (сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40) по всему диапазону определяемых массовых концентраций. Нами была подтверждена линейность в пределах требуемых диапазонов для каждого вещества (рисунки 2 – 5).

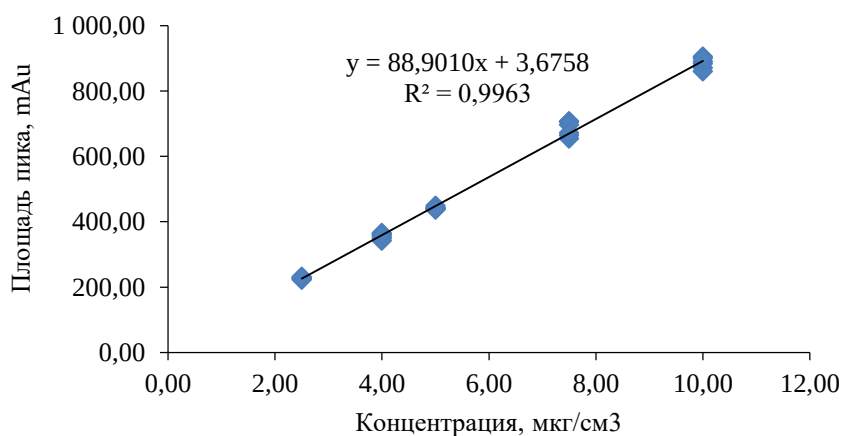


Рис. 2. Градуировочный график зависимости площади пика ацетофенона от его массовой концентрации в растворе в диапазоне $2,5\text{--}10,0 \text{ мкг/см}^3$.

Fig. 2. Calibration plot of the dependence of the acetophenone peak area on its mass concentration in solution in the range of $2.5\text{--}10.0 \text{ }\mu\text{g/cm}^3$.

Согласно методике измерений контроль градуировочного графика для ацетофенона проводится по 2-ой точке, норматив стабильности равен 4,2%.

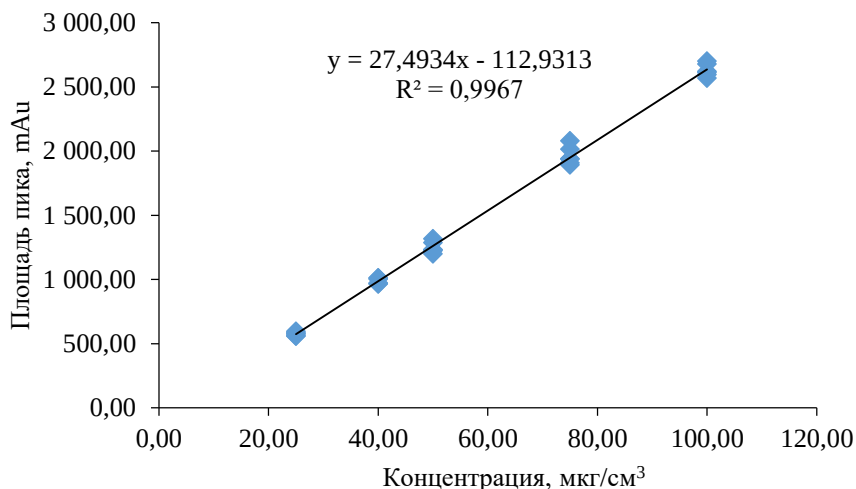


Рис. 3. Градуировочный график зависимости площади пика вулкацита-П-экстра Н от его массовой концентрации в растворе в диапазоне 25,0–100,0 мкг/см³.

Fig. 3. Calibration plot of the dependence of the vulkacite-P-extra H peak area on its mass concentration in solution in the range of 25.0–100.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Согласно методике измерений контроль градуировочного графика для вулкацита-П-экстра Н проводится по 2-ой точке, норматив стабильности равен 5,5%.

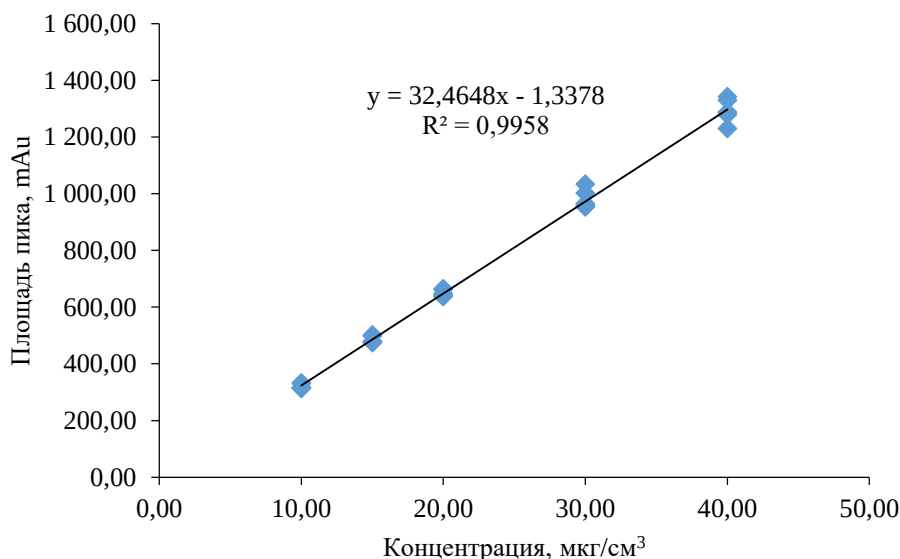


Рис. 4. Градуировочный график зависимости площади пика сульфенамида Ц от его массовой концентрации в растворе в диапазоне 10,0–40,0 мкг/см³.

Fig. 4. Calibration plot of the dependence of the sulfenamide C peak area on its mass concentration in solution in the range of 10.0–40.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Согласно методике измерений контроль градуировочного графика для сульфенамида Ц проводится по 2-ой точке, норматив стабильности равен 4,7%.

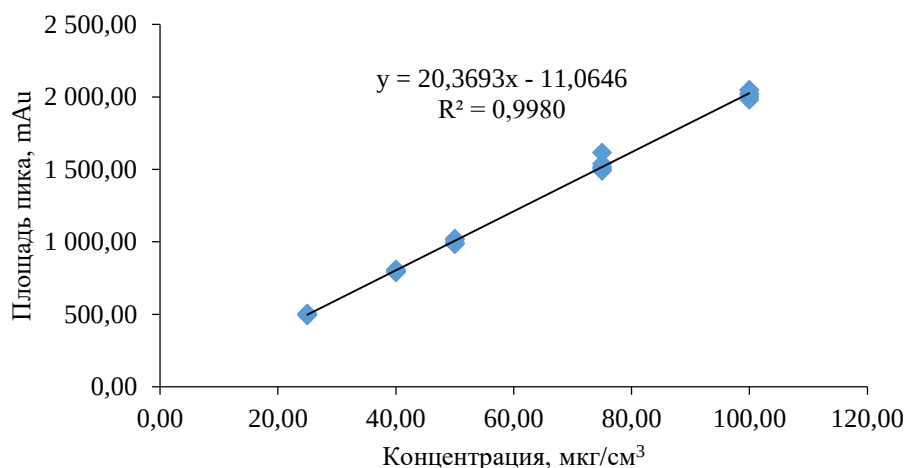


Рис. 5. Градуировочный график зависимости площади пика агидола-40 от его массовой концентрации в растворе в диапазоне 25,0–100,0 мкг/см³.

Fig. 5. Calibration plot of the dependence of the agidol-40 peak area on its mass concentration in solution in the range of 25.0–100.0 µg/cm³.

Согласно методике измерений контроль градуировочного графика для агидола-40 проводится по 2-ой точке, норматив стабильности равен 3,1%.

Для прохождения метрологической аттестации методики в Белорусском государственном институте метрологии устанавливали рабочие характеристики (показатели точности измерений и относительную расширенную неопределенность) разработанной методики измерений.

Данные о показателях точности измерений были получены из внутрилабораторного эксперимента в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «персонал, выполняющий измерения» и «время». Выбросов в совокупности экспериментальных данных обнаружено не было. Полученные значения показателей точности методики измерений массовых концентраций ацетофенона, сульфенамида Ц, вулкацита-П-экстра Н агидола-40 в водных вытяжках представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения показателей точности методики измерений массовых концентраций ацетофенона, сульфенамида Ц, вулкацита-П-экстра Н, агидола-40 в водных вытяжках в заданных диапазонах измерений

Table 1. Values of accuracy indicators of the measurement method of the acetophenone, sulfenamide C, vulkacite-P-extra N, agidol-40 mass concentrations in aqueous extracts in the given measurement ranges

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации в образцах для исследования, мг/дм³	Предел повторяемости, r , %	Предел промежуточной прецизионности, R , %	Показатель правильности (степень извлечения), Rec , %
Ацетофенон	от 0,05 до 0,20	4	33	83,2
Сульфенамид Ц	от 0,2 до 0,8	3	31	96,3
Вулкацит-П-экстра Н	от 0,5 до 2,0	3	13	98,2
Агидол-40	от 0,5 до 2,0	6	34	86,1

Выделив источники неопределенности при определении массовой концентрации вулкацита-П-экстра Н, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водной вытяжке с помощью разработанной методики, была рассчитана относительная расширенная неопределенность методики измерений для каждого вещества (табл. 2).

Таблица 2. Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации ацетофенона, сульфенамида Ц, вулкацита-П-экстра Н, агидола-40 в водных вытяжках в заданных диапазонах измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ и коэффициенте охвата $k = 2$

Table 2. Uncertainty budget for measuring the acetophenone, sulfenamide C, vulkacite-P-extra N, agidol-40 mass concentration in aqueous extracts in the given measurement ranges at a confidence level $P = 0.95$ and a coverage factor $k = 2$

Влияющая величина		Значение оценки	Относительный вклад неопределенности	
Случайные колебания при измерении сигнала C , %	для ацетофенона	C	$\frac{u(C,y)}{C}$	2,9
	для сульфенамида Ц			3,2
	для агидола-40			2,2
	для вулкацита-П-экстра Н			5,2
Случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массовой концентрации вещества в градуировочных растворах C , %	для ацетофенона	C	$\frac{u(C,x)}{C}$	4,9
	для сульфенамида Ц			2,4
	для агидола-40			1,0
	для вулкацита-П-экстра Н			1,0
Пробоподготовка		—	u_n	0,008369
Фактор сходимости F_{cx}	для ацетофенона	X	$\frac{u(F_{cx})}{X}$	1,061
	для сульфенамида Ц			0,849
	для агидола-40			0,354
	для вулкацита-П-экстра Н			0,778
Правильность метода Rec , %	для ацетофенона	Rec	$U_{извл.отн.}$	8,6
	для сульфенамида Ц			2,9
	для агидола-40			6,9
	для вулкацита-П-экстра Н			1,3
Относительная расширенная неопределенность U , %				
для ацетофенона		21		
для сульфенамида Ц		10		
для агидола-40		15		
для вулкацита-П-экстра Н		11		

Методика прошла метрологическую аттестацию в Белорусском государственном институте метрологии, имеет номер АМИ.МН 0020-2021 и свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №020/2021 от 06 декабря 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработана методика измерений АМИ.МН 0020-2021 «Массовые концентрации вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Методика устанавливает алгоритм выполнения измерений массовых концентраций исследуемых веществ в водных вытяжках из товаров потребления для ацетофенона в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 0,20 мг/дм³ с пределом повторяемости 4%, пределом промежуточной прецизионности 33%, средней степенью извлечения 83,2%, относительной расширенной неопределенностью 21%; для сульфенамида Ц в диапазоне массовых концентраций от 0,2 до 0,8 мг/дм³ с пределом повторяемости 3%, пределом промежуточной прецизионности 31 %, средней степенью извлечения 96,3%, относительной расширенной неопределенностью 10%; для вулкацита-П-экстра Н в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 2,0 мг/дм³ с пределом повторяемости 3%, пределом промежуточной прецизионности 13 %, средней степенью извлечения 98,2%, относительной расширенной неопределенностью 11 %; для агидола-40 в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 2,0 мг/дм³ с пределом повторяемости 6%, пределом промежуточной прецизионности 34 %, средней степенью извлечения 86,1%, относительной расширенной неопределенностью 15%. Методика также может быть использована для определения агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц в любых водных матрицах, включая питьевую воду.

Методика измерений АМИ.МН 0020-2021 разработана в рамках задания 02.02. «Разработать методику выполнения измерений концентраций вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления и провести скрининговые исследования уровней миграции современных антиоксидантов, ускорителей вулканизации, растворителей из товаров для новорожденных в модельные среды и пищевые продукты» подпрограммы «Безопасность среды обитания человека» ГНТП «Научно-техническое обеспечение качества и доступности медицинских услуг» (2019–2021 годы).

ACKNOWLEDGEMENT

The measurement technique AMI.MN 0020-2021 was developed as part of task 02.02. "Develop a methodology for measuring the vulcacite, sulfenamide C, acetophenone, agidol-40 concentrations in aqueous extracts from consumer goods and conduct screening studies of the migration levels of modern antioxidants, vulcanization accelerators, solvents from goods for newborns into model media and food products" of the subprogram "Safety of human habitat" SSTP "Scientific and technical support for the quality and accessibility of medical services" (2019–2021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Antioxidant 40. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Antioxidant_40 (accessed 05.05.2022).
2. Ionox 330. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/0001709702> (accessed 05.05.2022).
3. Acetophenone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7410> (accessed 05.05.2022).
4. Acetophenone. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/acetophenone.pdf> (accessed 05.05.2022).
5. Acetophenone (CAS 98-86-2). <https://www.scbt.com/p/acetophenone-98-86-2> (accessed 05.05.2022).
6. Wen Y., & Jiang X. (2000). Degradation of Acetophenone in Water by Pulsed Corona Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(3), 343–351. <https://doi.org/10.1023/A:1007092211228>
7. TP TC 007/2011. О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков. http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_797_1.pdf (дата обращения 05.05.2022).
8. TP TC 008/2011. О безопасности игрушек. http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_798_3.pdf (дата обращения 05.05.2022).
9. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide#section=3D-Conformer> (accessed 05.05.2022).
10. Thiohexam. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/95-33-0> (accessed 05.05.2022).
11. Vulkazit P-Extra-N. <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-lanxess-vulkacit-p-extra-n> (accessed 05.05.2022).
12. Ускоритель вулканизации быстрого действия VULKACIT P EXTRA N / ВУЛКАЦИТ Р ЭСТРА N. <https://e-ecolog.ru/crc/RU.77.99.88.008.%D0%95.010329.12.13> (дата обращения 05.05.2022).
13. Zinc N-ethyl-N-phenylcarbomodithioate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6093375> (accessed 05.05.2022).
14. Sheftel, V.O. (1995) *Handbook of Toxic Properties of Monomers and Additives*. Boca Raton: Lewis Publishers. P. 192.
15. Метод тонкослойной хроматографии для определения уровня миграции индивидуальных химических соединений. *Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения*. М., 1988. С. 22–53.
16. Method EPA-EAD 1625 Semivolatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC/MS. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4686/ (accessed 05.05.2022).
17. Method EPA-RCA 8270D Semivolatile Organic Compounds by GC/MS. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4726/ (accessed 05.05.2022).
18. Method USGS-NWQL O-1433-01 Determination of Wastewater Compounds by Polystyrene-Divinylbenzene Solid-Phase Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/8937/ (accessed 05.05.2022).
19. Method USGS-NWQL O-4433-06 Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid-Liquid Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/99999997833/ (accessed 05.05.2022).
20. Highest efficiency in HPLC by core-shell technology. NUCLEOSHELL. P.5 https://www.hplc.eu/Downloads/MN_Nucleoshell.pdf (accessed 05.05.2022).

21. Cardoso D., Bettin S. M., Reche R., Lima-Neto B.S., & Franco D.W. (2003) HPLC-DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16(5), 563–573. [https://doi.org/10.1016/S0889-1575\(03\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0889-1575(03)00061-9)
22. HPLC analysis of phenolic antioxidants. <https://www.sigmaaldrich.com/BY/en/technical-documents/protocol/analytical-chemistry/small-molecule-hplc/hplc-analysis-of-phenolic-antioxidants-g1006542> (accessed 05.05.2022).
23. Dopico-García M.S., Noguerol-Cal R., Castro-López M.M., Cela-Pérez M.C., Piñón-Giz E., López-Vilariño J.M., & González-Rodríguez M.V. (2012) Determination of polyolefin additives by reversed-phase liquid chromatography. *Central European Journal of Chemistry*, 10(3), 585–610. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0001-x>
24. Методы гигиенической оценки игр и игрушек, паст для лепки, красок, принадлежностей канцелярских или школьных, изделий галантерейных, изделий санитарно-гигиенических из полимерных материалов, из резины формовых или неформовых для ухода за детьми, и других аналогичных изделий. *Инструкция по применению № 016-1211 «Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей»*. Минск, 2011. Глава 3. С. 4–11.
25. ГОСТ 25779-90. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля. Минск: Госстандарт, 2010, 36 с.

References:

1. Antioxidant 40. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Antioxidant_40 (accessed 05.05.2022).
2. Ionox 330. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/0001709702> (accessed 05.05.2022).
3. Acetophenone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7410> (accessed 05.05.2022).
4. Acetophenone. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/acetophenone.pdf> (accessed 05.05.2022).
5. Acetophenone (CAS 98-86-2). <https://www.scbt.com/p/acetophenone-98-86-2> (accessed 05.05.2022).
6. Wen Y., & Jiang X. (2000). Degradation of Acetophenone in Water by Pulsed Corona Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(3), 343–351. <https://doi.org/10.1023/A:1007092211228>
7. TR CU 007/2011. About the safety of products intended for children and adolescents. http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_797_1.pdf (accessed 05.05.2022) (in Russ.).
8. TR CU 008/2011. On the safety of toys. http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_798_3.pdf (accessed 05.05.2022) (in Russ.).
9. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide#section=3D-Conformer> (accessed 05.05.2022).
10. Thiohexam. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/95-33-0> (accessed 05.05.2022).
11. Vulkazit P-Extra-N. <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-lanxess-vulkacit-p-extra-n> (accessed 05.05.2022).
12. Rapid vulcanization accelerator VULKACIT P EXTRA N. <https://e-ecolog.ru/crc/RU.77.99.88.008.%D0%95.010329.12.13> (accessed 05.05.2022) (in Russ.).
13. Zinc N-ethyl-N-phenylcarbamidithioate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6093375> (accessed 05.05.2022).
14. Sheftel V. O. (1995) *Handbook of Toxic Properties of Monomers and Additives*. Boca Raton : Lewis Publishers. P. 192.

15. Thin layer chromatography method for determining the migration level of individual chemical compounds. *Guidelines for the sanitary and hygienic assessment of rubber and latex medical products*. M., 1988. P. 22–53 (in Russ.).
16. Method EPA-EAD 1625 Semivolatile Organic Compounds by Isotope Dilution GCMS. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4686/ (accessed 05.05.2022).
17. Method EPA-RCA 8270D Semivolatile Organic Compounds by GC/MS. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4726/ (accessed 05.05.2022).
18. Method USGS-NWQL O-1433-01 Determination of Wastewater Compounds by Polystyrene-Divinylbenzene Solid-Phase Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/8937/ (accessed 05.05.2022).
19. Method USGS-NWQL O-4433-06 Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid-Liquid Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/99999997833/ (accessed 05.05.2022).
20. Highest efficiency in HPLC by core-shell technology. NUCLEOSHELL. P.5 https://www.hplc.eu/Downloads/MN_Nucleoshell.pdf (accessed 05.05.2022).
21. Cardoso D., Bettin S.M., Reche R., Lima-Neto B.S., & Franco D.W. (2003) HPLC-DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16(5), 563–573. [https://doi.org/10.1016/S0889-1575\(03\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0889-1575(03)00061-9)
22. HPLC analysis of phenolic antioxidants. <https://www.sigmaaldrich.com/BY/en/technical-documents/protocol/analytical-chemistry/small-molecule-hplc/hplc-analysis-of-phenolic-antioxidants-g1006542> (accessed 05.05.2022).
23. Dopico-García M.S., Noguerol-Cal R., Castro-López M.M., Cela-Pérez M.C., Piñón-Giz E., López-Vilariño J.M., & González-Rodríguez M.V. (2012) Determination of polyolefin additives by reversed-phase liquid chromatography. *Central European Journal of Chemistry*, 10(3), 585–610. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0001-x>
24. Methods for the hygienic assessment of games and toys, modeling pastes, paints, stationery or school supplies, haberdashery products, sanitary and hygienic products from polymeric materials, molded or non-molded rubber for child care, and other similar products. *Instructions for use No. 016-1211 “Methods for assessing the hygienic safety of certain types of products for children”*. Minsk, 2011. Chapter 3. P.4–11. (in Russ.).
25. GOST (State Standard) 25779-90. Toys. General safety requirements and control methods. Minsk: Gosstandart, 2010. 36 p. (in Russ.).



Оценка токсичности редкоземельных элементов La и Ce по ответным реакциям цианобактерий

М. А. Сысолятина¹, А. С. Олькова^{1✉}, Е. В. Коваль²

¹Вятский государственный университет, г. Киров, Кировская область, Россия,

e-mail: usr08617@vyatsu.ru

²Государственный аграрный университет Северного Зауралья, г. Тюмень, Россия

Поступила в редакцию: 02.04.2022 г.; после доработки: 13.05.2022 г.; принята в печать: 16.05.2022 г.

Аннотация – Для объективной оценки экологического состояния окружающей среды необходимо иметь достоверную информацию о наиболее чувствительных тест-организмах к определенным веществам. В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) становятся все более востребованными в высокотехнологичных отраслях промышленности, при этом для них не разработаны санитарные и природоохранные нормативы. Исходя из этих позиций, целью нашей работы было сравнение чувствительности трех видов цианобактерий (ЦБ) к низким дозам La^{3+} и Ce^{3+} . Проводили биотестирование растворов сульфатов La и Ce по реакциям *Nostoc muscorum* Ag., *Nostoc paludosum* Kütz. и *Nostoc linckia* (Roth.) Born and Flah. Расчетные концентрации La^{3+} и Ce^{3+} были равны 0,0001 и 0,001 мг/л. Установлено, что по содержанию хлорофилла *a* и концентрации малонового диальдегида (МДА) чувствительность цианобактерий к РЗЭ убывает в следующем ряду: *N. linckia* > *N. paludosum* > *N. muscorum*. У наиболее чувствительного вида *N. linckia* в растворе «0,001 мг/л La^{3+} » зафиксировано снижение количества хлорофилла *a* в 4,2 раза по сравнению с контролем, а также одновременное возрастание уровня МДА в 2,2 раза. Показано, что ЦБ *N. linckia* демонстрирует классическую картину окислительного стресса в ответ на действие ионов La^{3+} и Ce^{3+} . Этот тест-организм можно рекомендовать для биомониторинга водных объектов, подверженных потенциальному влиянию РЗЭ.

Ключевые слова: Лантан, церий, биотестирование, цианобактерии, окислительный стресс.

Monitoring soil, air, water status

Evaluation of the toxicity of the rare-earth elements La and Ce on the responses of cyanobacteria

Maria A. Sysolyatina¹, Anna S. Olkova^{1✉}, Ekaterina V. Koval²

¹Vyatka State University, Vyatka, Kirov region, Russia

e-mail: usr08617@vyatsu.ru

²Northern Trans-Ural State Agricultural University, Tyumen, Russia

Abstract – Reliable information about the most sensitive test organisms to pollutants is necessary for an objective assessment of the ecological state of the environment. Currently, rare earth elements (REE) are in demand in high-tech industries, but they do not have sanitary and environmental impact standards. Based on these positions, the aim of our work was to compare the sensitivity of three species of cyanobacteria (CB) to low doses of La^{3+} and Ce^{3+} . We have carried out bioassay of La and Ce sulfate solutions according to the reactions of *Nostoc muscorum* Ag., *Nostoc paludosum* Kütz. and *Nostoc linckia* (Roth.) Born and Flah. The calculated concentrations of La^{3+} and Ce^{3+} were 0.0001 and 0.001 mg/l. We found that, according to the content of chlorophyll a and the concentration of malondialdehyde (MDA), the sensitivity of cyanobacteria to REE decreases in the following order: *N. linckia* > *N. paludosum* > *N. muscorum*. In the most sensitive species *N. linckia* in a solution of "0.001 mg/l La^{3+} " chlorophyll a was reduced by 4.2 times, and MDA increased by 2.2 times compared with the control. Thus, the *N. linckia* demonstrated the classical pattern of oxidative stress in response to the action of La^{3+} and Ce^{3+} ions. This test organism can be recommended for biomonitoring of water bodies potentially affected by REE.

Keywords: Lanthanum, cerium, bioassay, cyanobacteria, oxidative stress.

ВВЕДЕНИЕ

Поступление в окружающую среду мощного потока поллютантов, их тесного контакта с живыми организмами, вынуждают научное сообщество искать методы и виды организмов, способные диагностировать уровень токсичности загрязняющих веществ. С этой позиции интерес представляют цианобактерии (ЦБ), обладающие высоким адаптационным, биоремедиационным потенциалом, а также широким спектром направлений биотехнологического использования [1–3].

Цианобактерии – граммотрицательные фотосинтезирующие азотфиксаторы, которые в естественных условиях придают устойчивость экосистемам [4]. Показано, что в ответ на действие различных токсикантов в клетках ЦБ происходят функциональные изменения на субклеточном и клеточном уровнях [5–6]: изменение количества хлорофилла *a* в клетках [7], изменение биохемилюминесценции [8] и активности перекисного окисления липидов – показателя стресса и реакции на загрязнение среды обитания [9]. Такое разнообразие предлетальных высокочувствительных ответных реакций ЦБ дает возможность их использования для целей биотестирования в качестве тест-организмов.

В ряде исследований показана высокая чувствительность ЦБ к действию тяжелых металлов (ТМ), фосфорорганических поллютантов, пестицидов [5, 10]. В настоящее время многие высокотехнологичные производства используют редкоземельные элементы (РЗЭ). Такие производства и их отходы являются источниками РЗЭ в окружающей среде [11]. Нормативы содержания РЗЭ в компонентах окружающей среды до сих пор не разработаны [12], поэтому весьма актуальным является поиск биологических видов, способных диагностировать загрязнение водных сред РЗЭ.

Целью нашей работы было сравнение чувствительности трех видов цианобактерий к низким дозам лантана и церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для моделирования загрязнения водной среды мы использовали сульфат лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и сульфат церия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Добавки солей вносились в дистиллированную воду до достижения концентраций действующих ионов 0,0001 и 0,001 мг/л. Исследуемые концентрации моделировали сверхмалое загрязнение. При этом мы ориентировались на опубликованные данные о влиянии сульфата лантана на выживаемость, продолжительность жизни, рост, развитие, плодовитость рачков *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg в диапазоне доз от 0,16 до 3,53 мкг La/л [13].

Тест-организмами были *Nostoc muscorum* Ag., *Nostoc paludosum* Kütz, и *Nostoc linckia* (Roth) Born. et Flah. Использовали альгологически чистые культуры ЦБ, которые выращивали при постоянном освещении (3000 люкс) и температуре (+25 °C) на жидкой среде Громова №6 без азота. Микроорганизмы использовали в фазу экспоненциального роста, что определяли по титру клеток методом прямого счета в камере Горяева (in the Goryaev chamber): *N. linckia* – $1,7 \cdot 10^7$ кл./мл, *N. paludosum* – $1,2 \cdot 10^7$ кл./мл, *N. muscorum* – $2,7 \cdot 10^7$ кл./мл [14], возраст культур – 5 недель.

Для биотестирования культуру ЦБ гомогенизировали, затем помещали в растворы токсикантов на 24 часа. Контроль (0) – дистиллированная вода. Токсичность модельных растворов оценивали по изменениям биохимических показателей ЦБ: содержанию хлорофилла *a* и интенсивности процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ). Содержание хлорофилла *a* определяли в гомогенате ЦБ спектрофотометрическим методом на приборе Specol 1300 (Германия) [15]. Интенсивность процессов ПОЛ анализировали по цветной реакции тиобарбитуровой кислоты с малоновым диальдегидом (МДА) – основным продуктом процессов окисления липидов. За основу была взята методика спектрофотометрического определения интенсивности процессов ПОЛ в растительных тканях [16], адаптированная нами для работы с ЦБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице отражены биохимические ответные реакции ЦБ на воздействие солей La и Ce.

Цианобактерия *N. muscorum* оказалась устойчивой к загрязнению тестируемой среды солями лантана и церия при их добавках равных 0,0001 и 0,001 мг/л (в расчете на действующие ионы). Отличия концентрации хлорофилла *a* от контрольных данных были недостоверны ($p > 0,05$). Тенденция накопления в клетках МДА на фоне стабильного уровня хлорофилла *a* свидетельствует о том, что культура *N. muscorum* испытывает стрессовые воздействия [17–18], но при этом, вероятно, антиоксидантная система ЦБ активно подавляет разрушительное действие свободных радикалов и ингибирует окислительные процессы [19–20].

Реакция тест-организмов *N. paludosum* на РЗЭ проявлялась сильнее, однако не всегда закономерно. В опытах с добавками соли церия более низкая доза вещества (0,0001 мг/л) приводила к снижению концентрации хлорофилла *a* ($p < 0,05$) в 1,5 раза по сравнению с контролем, а реакция на увеличенную дозу

была на уровне с контрольными значениями ($p>0,05$). Лантан действовал сильнее, его добавка равная 0,001 мг/л приводила к уменьшению концентрации хлорофилла *a* в клетках *N. paludosum* в 2,3 раза по сравнению с контролем ($p<0,05$). Достоверных различий концентрации МДА в вариантах опыта с лантаном выявлено не было. Этот факт может свидетельствовать о том, что низкие дозы РЗЭ, действуют как эссенциальные микроэлементы, встраиваются в естественные обменные процессы, возможно в качестве коферментов-антиоксидантов и способствуют ингибированию интенсивности окислительного стресса [21–22].

Таблица. Ответные реакции ЦБ на воздействие La^{3+} и Ce^{3+}

Table. Responses of cyanobacteria to the impact of La^{3+} and Ce^{3+}

Показатель	Вариант, мг/л				
	Контроль	Концентрация La ³⁺		Концентрация Ce ³⁺	
		0,0001	0,001	0,0001	0,001
Nostoc muscorum					
Содержание хлорофилла a, мг/мл	3,32±0,50	4,54±0,67*	4,65±0,69*	3,32±0,50	4,21±0,58
Содержание малонового диальдегида, нмоль/мл	0,19±0,02	0,12±0,03	0,27±0,05*	0,208±0,03	0,38±0,08*
Nostoc paludosum					
Содержание хлорофилла a, мг/мл	5,65±0,65	7,3±0,7*	2,49±0,3*	3,65±0,25*	6,48±0,8
Содержание малонового диальдегида, нмоль/мл	0,48±0,10	0,47±0,11	0,47±0,08	0,45±0,07	0,33±0,01*
Nostoc linckia					
Содержание хлорофилла a, мг/мл	10,80±1,33	5,02±0,71*	2,55±0,15*	1,72±0,08*	4,27±0,08*
Содержание малонового диальдегида, нмоль/мл	0,23±0,01	0,12±0,01*	0,50±0,10*	0,05±0,01*	0,23±0,07*

* – Различия статистически достоверны ($p<0,05$)

Цианобактерия *N. linckia* оказалась наиболее чувствительной к низким дозам La и Ce. Уровень хлорофилла *a* во всех опытных вариантах был достоверно ниже, чем в контрольных вариантах ($p<0,05$). В опытах с добавками соли церия реакция на меньшую дозу токсиканта оказалась более выраженной, чем на увеличенную дозу (0,001 мг/л), что проявилось в снижении содержания хлорофилла *a* в 6,3 раза от уровня контроля. Такие парадоксальные эффекты часто встречаются при исследовании действия низких доз веществ [23]. Реакция *N. linckia* на загрязнение воды сульфатом лантана демонстрировала значительный дистресс организмов. Было отмечено снижение концентрации хлорофилла *a* в 2,2 и 4,2 раза при воздействии 0,0001 и 0,001 мг/л La^{3+} соответственно. При повышенной концентрации лантана (0,001 мг/л) мы одновременно зафиксировали резкое увеличение концентрации МДА в клетках ЦБ. Уменьшение содержания хлорофилла *a* может быть следствием активации окислительных процессов, в ходе которых происходит деградация молекул хлорофилла, а также инактивация ферментов биосинтеза пигментов.

Полученные данные согласуются с результатами исследований, полученных нами ранее. ЦБ *N. linckia* была более чувствительной к действию Лигногумата – гуминового препарата с высоким содержанием солей гуминовых кислот, используемому в сельском хозяйстве [24]. Однако к действию фосфорсодержащих токсикантов (метилфосфоновой кислоте и гербициду Глифосат) *N. linckia* проявляет наибольшую устойчивость по сравнению с *N. muscorum* и *N. paludosum*. Кроме того, ЦБ *N. linckia* чувствительна к действию некоторых ТМ, например, меди, что проявляется в активации образования каталазы, снижению биохеомлюминесценции и жизнеспособности в 40 раз [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в проведенном исследовании нами показано, что цианобактерия *N. linckia* обладает повышенной чувствительностью к загрязнению водных сред редкоземельными металлами (Ce и La) по сравнению с *Nostoc muscorum* и *Nostoc paludosum*. Ценность использования *N. linckia* в качестве тест-организма заключается в реакциях на низкие дозы загрязнения – 0,0001 и 0,001 мг/л в расчете на ионы Ce^{3+} и La^{3+} .

В целом, полученные данные демонстрируют, что систематически близкие организмы могут отличаться друг от друга чувствительностью к токсикантам. Реакции на химические факторы формировались у каждого вида специфично, в соответствии с его трофическими особенностями, биоритмами, месте в экосистеме и множеством других экологически и эволюционно значимых параметров. С биохимической точки зрения причинами межвидовых различий в восприимчивости к токсикантам чаще всего являются особенности в структурах белков и содержание жира в организме [25–26]. Полученные нами результаты и указанные данные подтверждают необходимость выбора наиболее чувствительных тест-организмов, в том числе из числа систематически и эволюционно близких видов организмов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Vonshak, A. (2002). *Spirulina platensis (Arthrospira): physiology, cell-biology, and biotechnology*; Editor A. Vonshak, Taylor & Francis Ltd: London, UK.
2. Klanchui, A., & Cheevadhanarak, S., Prommeenat P., & Meechai A. (2017). Exploring Components of the CO₂-Concentrating mechanism in alkaliphilic cyanobacteria Through Genome-Based analysis. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 15, 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2017.05.001>
3. Dittmann, E., & Gugger, M., Sivonen, K., & Fewer, D.P. (2015). Natural product biosynthetic diversity and comparative genomics of the cyanobacteria. *Trends Microbiol*, 23(10), 642–652. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2015.07.008>

4. Chakdar, H., & Jadhav, S.D., Dhar, D.W., & Pabbi, S. (2012). Potential application of blue green algae. *J. Scientific and Industrial Research*, 71, 13–20.
5. Fokina, A.I., & Ogorodnikova, S.YU., Domracheva, L.I., Lyalina, E.I., Gornostaeva, E.A., Ashikhmina, T.YA., & Kondakova, L.V. (2017). Cyanobacteria as Test Organisms and Biosorbents. *Eurasian Soil Science*, 50(1), 70–77. <https://doi.org/10.1134/S106422931611003X>
6. Коваль Е.В., Рычкова Н.С., Огородникова С.Ю. (2018). Эффекты воздействия карбофоса на цианобактерии. Материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем». Киров. С. 188–192. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36586112>
7. Castenholz, R.W. (2015). General characteristics of the cyanobacteria. *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9781118960608.cbm00019>
8. Scheerer, S.T. (2008). *Microbial biodeterioration of outdoor stone monuments. Assessment methods and control strategies*. The thesis Submitted for the degree of Doctor of Philosophy (Ph.D. dissertation), UK, Cardiff: Cardiff University.
9. Barylа, A., & Laborde, C., Montillet, J.-L., Triantaphylides, A., & Chagvardie, P. (2000). Evaluation of lipid peroxidation as a toxicity bioassay for plants exposed to copper. *Environmental Pollution*, 109(1), 131–135. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00232-8)
10. Конышева Е.Н., Коротченко И.С. (2011). Влияние тяжелых металлов и их детоксикантов на ферментативную активность почв. *Вестник КрасГАУ*, 1, 114–119.
11. Dang, D.H., & Zhang, Z.R. (2020). Hazardous motherboards: Changes in metal contamination related to the evolution of electronic technologies. *Environmental pollution*, 268(B), 115731. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115731>
12. Itoh, A., & Yaida, A., Zhu, Y. (2021). Potential Anthropogenic Pollution of High-technology Metals with a Focus on Rare Earth Elements in Environmental Water. *Analytical sciences*, 1(37), 20SAR16. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.20SAR16>.
13. Ложкина Р.А., Томилина И.И. (2016). Влияние лантана на биологические параметры ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* в хроническом эксперименте. *Токсикологический вестник*, 1(136), 42–46. <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2016-1-42-42>
14. Muntyan, M.S., Morozov, D.A., Klishin, S.S., Khitrin, N.V., & Kolomijtseva, G.YA. (2012). Evaluation of the electrical potential on the membrane of the extremely alkaliphilic bacterium *Thioalkalivibrio*. *Biochemistry*, 77(8), 1113. <https://doi.org/10.1134/S0006297912080135>
15. Aminot, A., & Rey, F. (2000). Standard procedure for the determination of chlorophyll a by spectroscopic methods. *International Council for the Exploration of the Sea*, 112, 25.
16. Лукаткин А.С. (2002). *Холодовое повреждение теплолюбивых растений и окислительный стресс*. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та.
17. Veronesi, C., Rickaner, M., Fournier, J., Pouenat, M.-L., & Esquerre-tugaye, M.-T. (1996). Lipoxxygenase gene expression in the Tobacco-Phytophthora parasitica nicotianae interaction. *Plant Physiol*, 112(3), 997–1004. <https://doi.org/10.1104/pp.112.3.997>
18. El-beltagi, H.S., & Mohamed, H.I. (2013). Reactive Oxygen Species, Lipid Peroxidation and Antioxidative Defense Mechanism. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 41(1): 44–57. <https://doi.org/10.15835/nbha4118929>
19. Mittler, R. (2002). Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*, 7(9), 405–410. [http://dx.doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02312-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02312-9).
20. Shao, H.B., Chu, L.YE., Lu, Zh.H., & Kang, C.M. (2008). Primary antioxidant free radical scavenging and redox signaling pathways in higher plant cells. *International Journal of Biological Sciences*, 4(1), 8. <https://doi.org/10.7150/ijbs.4.8>
21. *Trace Elements*. National Research Council (US) Committee on Diet and Health. (1989). Diet and Health: Implications for Reducing Chronic Disease Risk. Washington (DC), USA: National Academies Press.
22. Dkhil, M.A., Zrieq, R., Al-quraishy, S., & Abdel Moneim A.E. (2016). Selenium nanoparticles attenuate oxidative stress and testicular damage in streptozotocin-induced diabetic rats. *Molecules*, 21(11), 1517. <https://doi.org/10.3390/molecules21111517>

23. Erofeeva E.A. (2014). Hormesis and paradoxical effects of wheat seedling (*Triticum aestivum* L.) parameters upon exposure to different pollutants in a wide range of doses. *Dose-Response*, 12 (1): 121–135. <https://doi.org/10.2203/dose-response.13-017.Erofeeva>
24. Коваль Е.В., Огородникова С.Ю. (2021). Влияние цианобактерий и лигногумата на рост и биохимические показатели растений ячменя. *Агрохимия*, 6, 65–72.
25. Kutsenko, S.A. (2004). Fundamentals of toxicology. Foliant: St. Petersburg, Russia.
26. Brinkmann, M., Preuss, T.G., & Hollert, H. (2017). *Advances in Biochemical Engineering-Biotechnology. In Vitro Environmental Toxicology – Concepts, Application and Assessment*; Ed. by G. Reifferscheid, S. Buchinger; 1st ed.; Cham: Springer International Publishing, Switzerland, 157, 293–317.

References

1. Vonshak, A. (2002). *Spirulina platensis* (Arthrospira): physiology, cell-biology, and biotechnology; Editor A. Vonshak, Taylor & Francis Ltd: London, UK.
2. Klanchui, A., Cheevadhanarak, S., Prommeenate P., & Meechai A. (2017). Exploring Components of the CO₂-Concentrating mechanism in alkaliphilic cyanobacteria Through Genome-Based analysis. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 15, 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2017.05.001>
3. Dittmann, E., Gugger, M., Sivonen, K., & Fewer, D.P. (2015). Natural product biosynthetic diversity and comparative genomics of the cyanobacteria. *Trends Microbiol*, 23(10), 642–652. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2015.07.008>
4. Chakdar, H., Jadhav, S.D., Dhar, D.W., & Pabbi, S. (2012). Potential application of blue green algae. *J. Scientific and Industrial Research*, 71, 13–20.
5. Fokina, A.I., Ogorodnikova, S.YU., Domracheva, L.I., Lyalina, E.I., Gornostaeva, E.A., Ashikhmina, T.YA., & Kondakova, L.V. (2017). Cyanobacteria as Test Organisms and Biosorbents. *Eurasian Soil Science*, 50(1), 70–77. <https://doi.org/10.1134/S106422931611003X>
6. Koval E.V., Rychkova N.S., & Ogorodnikova S.YU. The effects of karbofos on cyanobacteria. Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Proceedings of the XVI All-Russian scientific and practical conference with international participation, Kirov. 2018. P. 188–192 (In Russ.).
7. Castenholz, R.W. (2015). General characteristics of the cyanobacteria. *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9781118960608.cbm00019>
8. Scheerer, S.T. (2008). *Microbial biodeterioration of outdoor stone monuments. Assessment methods and control strategies*. The thesis Submitted for the degree of Doctor of Philosophy (Ph.D. dissertation), UK, Cardiff: Cardiff University.
9. Baryl, A., Laborde, C., Montillet, J.-L., Triantaphylides, A., & Chagvardie, P. (2000). Evaluation of lipid peroxidation as a toxicity bioassay for plants exposed to copper. *Environmental Pollution*, 109(1), 131–135. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00232-8)
10. Konysheva E.N., & Korotchenko I.S. (2011). Influence of heavy metals and their detoxicants on enzymatic activity of soil. *Vestn. Krasn. Gos. Agrar. Univ.* 1. 114.
11. Dang, D.H., & Zhang, Z.R. (2020). Hazardous motherboards: Changes in metal contamination related to the evolution of electronic technologies. *Environmental pollution*, 268(B), 115731. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115731>.
12. Itoh, A, Yaida, A, & Zhu, Y. (2021). Potential Anthropogenic Pollution of High-technology Metals with a Focus on Rare Earth Elements in Environmental Water. *Analytical sciences*, 1(37), 20SAR16. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.20SAR16>.
13. Lozhkina R.A., & Tomilina I.I. (2016). The effect of lanthanum on biological parameters of crustaceans *Ceriodaphnia affinis* lilljeborg in chronic experiments. *Toxicological Review*. 1(136), 42–46. (In Russ.). <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2016-1-42-42>

14. Muntyan, M.S., Morozov, D.A., Klishin, S.S., Khitrin, N.V., & Kolomijtseva, G.YA. (2012). Evaluation of the electrical potential on the membrane of the extremely alkaliphilic bacterium *Thioalkalivibrio*. *Biochemistry*, 77(8), 1113. <https://doi.org/10.1134/S0006297912080135>
15. Aminot, A., & Rey, F. (2000). Standard procedure for the determination of chlorophyll a by spectroscopic methods. *International Council for the Exploration of the Sea*, 112, 25.
16. Lukatkin A.S. (2002). *Cold damage to heat-loving plants and oxidative stress*. Publishing house of Mordov. University: Saransk, Russia, (In Russ.).
17. Veronesi, C., Rickaner, M., Fournier, J., & Pouenat, M.-L., Esquerre-tugaye, M.-T. (1996). Lipoxygenase gene expression in the Tobacco-Phytophthora parasitica nicotianae interaction. *Plant Physiol*, 112(3), 997–1004. <https://doi.org/10.1104/pp.112.3.997>
18. El-beltagi, H.S., & Mohamed, H.I. (2013). Reactive Oxygen Species, Lipid Peroxidation and Antioxidative Defense Mechanism. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 41(1): 44–57 <https://doi.org/10.15835/nbha4118929>
19. Mittler, R. (2002). Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*, 7 (9), 405–410. [http://dx.doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02312-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02312-9)
20. Shao, H.B., Chu, L.YE., Lu, Zh.H, & Kang, C.M. (2008). Primary antioxidant free radical scavenging and redox signaling pathways in higher plant cells. *International Journal of Biological Sciences*, 4(1), 8. <https://doi.org/10.7150/ijbs.4.8>
21. *Trace Elements*. National Research Council (US) Committee on Diet and Health. (1989). Diet and Health: Implications for Reducing Chronic Disease Risk. National Academies Press: Washington (DC), USA.
22. Dkhil, M.A., & Zrieq, R., Al-quraishy, S., Abdel Moneim A.E. (2016). Selenium nanoparticles attenuate oxidative stress and testicular damage in streptozotocin-induced diabetic rats. *Molecules*, 21(11), 1517. <https://doi.org/10.3390/molecules21111517>
23. Erofeeva E.A. (2014). Hormesis and paradoxical effects of wheat seedling (*Triticum aestivum* L.) parameters upon exposure to different pollutants in a wide range of doses. *Dose-Response*, 12(1), 121–135. <https://doi.org/10.2203/dose-response.13-017.Erofeeva>
24. Koval E.V., & Ogorodnikova S.Yu. (2021). Study of the influence of cyanobacteria and Lignogumate on the life activity of barley. *Agrochemistry*, 6(60), 65–72 (In Russ.).
25. Kutsenko, S.A. (2004). *Fundamentals of toxicology*. Foliant: St. Petersburg, Russia.
26. Brinkmann, M., Preuss, T.G., & Hollert, H. (2017). Advances in Biochemical Engineering-Biotechnology. In *Vitro Environmental Toxicology – Concepts, Application and Assessment*; Ed. by G. Reifferscheid, S. Buchinger; 1rd ed.; Cham: Springer International Publishing, Switzerland, 157, 293–317.



Импортозамещение в области химических и биологических технологий

УДК 633.91:581

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21014

**Влияние экзогенного глутатиона на регенерационный потенциал
каллусных тканей *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin**

**Л. Ю. Мартиросян^{2,3}, Н. А. Рубцова¹, Л. А. Смурова¹,
Ю. Ц. Мартиросян^{2,3}, К. М. Зинатуллина¹, А. В. Лобанов¹,
О. Т. Касаикина¹✉**

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: okasai@yandex.ru

²ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
Москва, Россия

³ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной
биотехнологии, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 05.04.2022 г.; после доработки: 13.05.2022 г.; принята в печать 18.05.2022 г.

Аннотация – Изучено влияние экзогенного глутатиона, добавленного в различных концентрациях в питательную среду, на прирост массы каллусных тканей и повышение регенерационного потенциала кок-сагыза *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin, перспективного отечественного источника натурального каучука. Показано, что имеет место оптимальная концентрация добавленного глутатиона (1мМ), выше которой не наблюдается ускорение роста и приращение массы. Добавка глутатиона в питательную среду стимулирует образование гидроксикоричных кислот, тогда как концентрация эндогенного глутатиона даже при высоких добавках, близка к его концентрации в контрольных образцах.

Ключевые слова: *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin, каллус кок-сагыза, глутатион, гидроксикоричные кислоты, стимулирование роста, натуральный каучук

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

UDC 633.91:581

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21014

**The effect of exogenous glutathione on the regenerative potential of
callus tissues of *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin**

**Levon Yu. Martirosyan^{2,3}, Natalia A. Rubtsova¹, Lidiya A. Smurova¹,
Yurii Ts. Martirosyan^{2,3}, Karina M. Zinatullina¹, Anton V. Lobanov¹, and
Olga T. Kasaikina¹✉**

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

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences Moscow, Russia

³All-Russian Research Institute of Agricultural Biotechnology Moscow, Russia

Abstract – The effect of exogenous glutathione added in various concentrations to the nutrient medium on the weight gain of callus tissues and increasing the regenerative potential of kok-sagyz plants (*Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin) a promising domestic source of natural rubber has been studied. It is shown that there is an optimal concentration of added glutathione (1 mM), above which there is no acceleration of growth and an increase in callus mass. The addition of glutathione to the nutrient medium stimulates the formation of hydroxycinnamic acids, whereas the concentration of endogenous glutathione, even with high additives, is close to its concentration in control samples.

Key words: *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin, kok-saghyz callus, glutathione, hydroxycinnamic acids, growth promotion, natural rubber

ВВЕДЕНИЕ

Растение кок-сагыз, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin, является перспективным, альтернативным гевее бразильской, *Hevea brasiliensis* источником натурального каучука (НК), которое успешно растет в умеренном климатическом поясе [1, 2]. НК широко применяется в промышленности, медицине, в быту, является незаменимым компонентом для авиационных и специальных шин, для крупной спецтехники и спортивных машин. Спрос на НК постоянно увеличивается; по прогнозам специалистов каучуковой отрасли, к 2023 году достигнет 16,5 млн. т в год и будет расти в дальнейшем. Одновременно существует опасность распространения южноамериканского фитофтороза (South American Leaf Blight, SALB) гевеи бразильской, *Hevea brasiliensis* на плантациях в Юго-Восточной Азии. В этом случае наступит гибель всех плантаций – единственного источника НК, что и обуславливает поиск видов – альтернативных источников каучуконосов. НК кок-сагыза является высококачественным, не уступает, а в чем-то и превосходит НК из гевеи бразильской, но кок-сагыз – растение некрупное, медленнорастущее, продуктивность недостаточно велика для промышленного производства. Для того, чтобы кок-сагыз стал коммерчески востребованной культурой, а каучук из него составил альтернативу каучуку из *H. brasiliensis*, необходима интенсификация исследований, направленных на улучшение характеристик растений с применением методов биотехнологии, молекулярной биологии и генетики, направленных на повышение скорости роста и развития растений, их устойчивости к абиотическим и биотическим стрессовым факторам, получение растений – суперпродуцентов высококачественного НК [3, 4]. Следует отметить, что ранее проводились поиски отечественных видов – продуцентов НК, были собраны и сохранены коллекции образцов кок-сагыза (в настоящее время – коллекция Федерального исследовательского центра Всероссийского института генетических ресурсов растений им. Н. И. Вавилова (ВИР), разрабатывались селекционные и агротехнические методы работы с этим каучуконосом. До 1952 года на территории бывшего СССР кок-сагыз выращивали плантационным способом.

Данная работа направлена на поиск и изучение биохимических факторов, улучшающих первичные процессы получения и отбора высокопродуктивных форм и образцов растений *Taraxacum kok-saghyz*.

Глутатион, GSH, представляет собой трипептид (γ -L-глутамил-L-цистеинилглицин), известный как биоантиоксидант, участвующий в регуляции большинства окислительных процессов в клетках, в том числе в поддержании клеточного цикла в меристемах растений и защите белков во время обезвоживания семян [5,6]. Мы установили, что при $\text{pH} < 7$ в водном растворе взаимодействие глутатиона с пероксидом водорода (H_2O_2) сопровождается выходом тиольных радикалов; выход тиольных радикалов небольшой $< 1\%$, но его достаточно для инициирования тиол-ен реакций GSH с ненасыщенными соединениями [7, 8]. В частности, в присутствии H_2O_2 глутатион иницирует реакции кофейной кислоты и других производных коричной кислоты и ненасыщенных фенолов, известных метаболитов биосинтеза лигнина, по ненасыщенной связи в боковом заместителе ароматического кольца [9, 10].

В последнее десятилетие большое внимание уделяют сигнальной роли глутатиона, часто в сочетании с H_2O_2 , в регулировании окислительного стресса и организации ответа живых организмов на внешние воздействия [5, 11, 12]. Молекула GSH содержит две карбоксильных группы с pK_a 2,5 и 3,7. Поэтому в воде GSH образует кислые растворы ($\text{pH} < 7$), а в исходно щелочных растворах и даже буферных растворах часто смещает pH в кислую сторону. В [10] установлено, что скорость реакции GSH с H_2O_2 и скорость инициирования радикалов в этой реакции сильно зависят от pH реакционной смеси: в области $\text{pH} > 7$ скорость расходования GSH возрастает пропорционально $\exp(\text{pH})$, но радикалы при $\text{pH} > 7$ не образуются.

GSH является эндогенным антиоксидантом и синтезируется в растениях, в животных клетках, в грибах и в некоторых бактериях. В клетках и биологических жидкостях организмов млекопитающих физиологическое значение pH выше 7,2, поэтому они защищены от образования радикалов при участии GSH в условиях окислительного стресса, и GSH наилучшим образом проявляет антиоксидантные свойства. Однако обнаруженные в ряде исследований [7–10] реакции с участием GSH в нейтральной и кислой средах могут быть важны и проявляться в физиологии растений. В растениях GSH играет важную роль в борьбе с биотическим и абиотическим стрессом. Он является ключевым компонентом цикла глутатион-аскорбат, системы, которая нейтрализует токсичное действие H_2O_2 [10]. Глутатион является предшественником фитохелатинов, олигомеров глутатиона, которые хелатируют тяжелые металлы [13, 14]. Ранее [15] на примере растений хрена обыкновенного, *Armoracia rusticana*, мы наблюдали, что при облучении красным светом, после периода темноты, в корнях симбатно увеличиваются концентрация GSH и активность пероксидазы хрена, тогда как при облучении синим светом эти показатели не меняются в течение нескольких часов. Поскольку красный свет стимулирует фотосинтез, промежуточным продуктом которого является H_2O_2 , было предположено, что рост концентрации

глутатиона и активности пероксидазы обусловлен реакцией живого растения на появление H_2O_2 .

В настоящей работе анализируется роль GSH в метаболизме *Taraxacum kok-saghyz* в процессе культивирования каллусных клеток и тканей на синтетической питательной среде QL (Кворина-Лепуавра). Развитие полноценного растения из группы аморфных, недифференцированных каллусных тканей является важной частью жизненного цикла растений, во время которой реализуется план морфогенеза дочернего растения, формируются новые ткани и органы. Во время этого процесса также активизируются защитные антиоксидантные системы растений, способствующие длительному пребыванию клеток и тканей в неблагоприятных условиях. Каждая фаза развития растения из каллусных тканей требует экспрессии специфических и перекрывающихся генетических программ, включающих клеточное деление, клеточную дифференцировку и общие функции поддержания гомеостаза.

Целью настоящей работы является исследование влияния экзогенного GSH, добавленного в различных концентрациях в питательную среду, на прирост массы каллусных тканей, на повышение регенерационного потенциала, а также на содержание эндогенного глутатиона и производных коричной кислоты в тканях растений кок-сагыз, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin, растущих в условиях *in vitro*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на эксплантах каллуса кок-сагыза (*Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin z), культивируемых на среде QL.

Для получения каллусной культуры были использованы коллекционные образцы растений *Taraxacum kok-saghyz* № 241 и 391, полученные из коллекции ВИР. В качестве эксплантов для получения каллусных тканей использовали фрагменты листовых пластинок, черешков листьев и фрагменты корней. Для получения каллусной культуры растительный материал стерилизовали 20 секунд в 70% этаноле и 3 минуты в 10% растворе NaOCl, после чего трижды промывали дистиллированной водой. В условиях ламинар-бокса стерильными пинцетами экспланты помещали на чашки Петри диаметром 90 мм с питательной средой QL, с добавлением 20 г/л сахарозы («Merck» Германия) и 8 г/л агара («Duchefa Biochemie», Нидерланды). Чашки с эксплантами размещали на световых стеллажах. Культивирование проводили в стандартных условиях (температура 25 – 26°C, 16-часовой световой период, интенсивность освещения 80 – 100 мкмоль/м²·с). В качестве источников облучения использовали люминисцентные фитолампы Osram Fluora 36W/77 (Германия).

Для дальнейшего роста каллусной ткани экспланты пересаживали на среду того же состава, с различным содержанием глутатиона или без добавки (контроль).

Растворы глутатиона («Sigma-Aldrich» Германия), стерилизовали т.н. «холодным способом», путем пропускания через стерильный фильтр 0,22 м («Millipore», Германия) и добавляли в стерильную среду, при температуре

55°C. Среду, с разным содержанием глутатиона, разливали по 50 мл в пластиковые контейнеры емкостью 250 мл. Были испытаны добавки в концентрации 1мМ, 2мМ и 4мМ глутатиона. После застывания среды в контейнеры переносили фрагменты каллуса кок-сагыза, размером ~5 мм в диаметре, 6-8 фрагментов на 1 контейнер. Анализ приготовленных образцов проводили через 3, 7 и 10 дней после помещения фрагментов каллуса в контейнеры.

Приготовление вытяжек растений и проб среды выращивания

Образец каллуса либо образец культивационной среды каллусов, массой 220 мг, в течение 5 минут растирали в ступке совместно с 4 мл фосфатного буфера («МиниМед», Россия) pH 6,8. Инкубировали в течение 5 минут при комнатной температуре, при перемешивании; центрифугировали («Eppendorf 5702R», Германия) в течение 20 мин при 3000 об /мин. В супернатанте (экстракте) спектрофотометрически определяли содержание GSH и гидроксикоричных кислот (ГК).

Определение концентрации GSH. Для определения концентрации GSH, 0,5 мл полученного экстракта добавляли к 2,5 мл 0,1мМ раствора реактива Эльмана в фосфатном-солевом буферном растворе PBS, pH 7,4 («Sigma-Aldrich», Германия). Оптическую плотность полученной смеси измеряли на спектрофотометре «СФ-2000» (ООО «ОКБ Спектр», Россия) при λ 412 нм относительно раствора PBS (2,5 мл). Концентрацию GSH (в моль/г) рассчитывали с учетом разбавления и коэффициента экстинкции 2-нитро-5-тиобензойной кислоты $\varepsilon = 0,14 \cdot 10^5$ (л·(моль·см)⁻¹ [7–10].

Оценку содержания гидроксикоричных кислот (ГК) (кофейная, каftarовая, хлорогеновая) проводили на основании поглощения при 330 нм в УФ спектре поглощения экстракта, подобно [16, 17]. К 0,5 мл экстракта добавляли 2,5 мл воды и измеряли оптическую плотность при 330 нм относительно воды. Концентрацию ГК (в моль/г) рассчитывали с учетом разбавления в пересчете на кофейную кислоту, для которой $\varepsilon = 0,16 \cdot 10^5$ (л·(моль·см)⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены данные, которые показывают дозозависимый характер влияния GSH на развитие каллуса. Имеет место оптимальная концентрация добавленного GSH (1мМ), выше которой не наблюдается ускорение роста и приращение размеров и массы. На рисунке 1 сопоставлены диаметры каллусов кок-сагыза при различном содержании GSH в среде выращивания. Измерения проводили через 3, 7 и 10 суток культивирования. Оказалось, что наибольший прирост наблюдается при концентрации 1 мМ GSH. Аналогичные результаты были получены в [18], где GSH использовали для обработки эксплантов яблони с целью предотвратить потемнение меристемных зон главного стебля. Согласно [19], 1 мМ GSH в среде выращивания каллуса пальмы стимулировал рост и подавлял потемнение каллусов, а большие и меньшие дозы не проявляли эффекта стимуляции.

Добавка GSH в питательную среду стимулирует образование гидроксикоричных кислот, (метаболитов биосинтеза лигнина) в растении, что,

возможно, способствует увеличению его биомассы. Однако концентрация эндогенного GSH в зеленой части образцов увеличивается на 33% при оптимальной добавке 1мМ, а при более высоких концентрациях $[GSH]_0$ остается на уровне контрольных образцов.

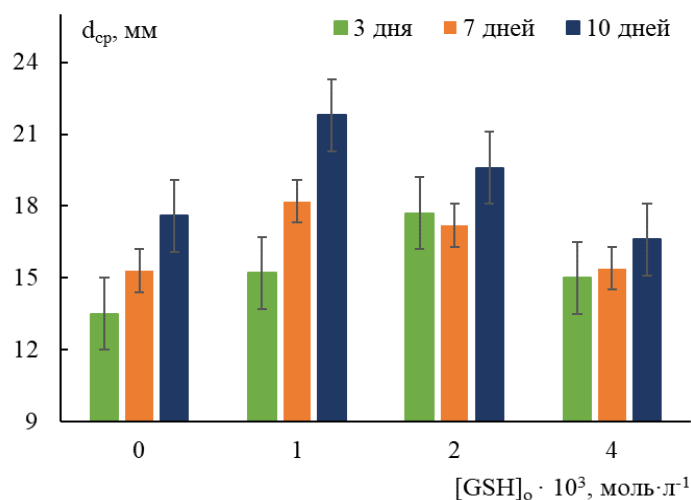


Рис.1. Диаметры каллусов кок-сагыза при различном начальном содержании глутатиона в питательной среде ($[GSH]_0$)

Fig.1. Diameters of kok-sagyz callus at different initial glutathione content in the nutrient medium ($[GSH]_0$)

Образование корней свидетельствует о благоприятных условиях развития каллусной культуры и наступлении условий для дифференцировки каллусных клеток. Потемнение каллусных тканей указывает на наличие неблагоприятных для дальнейшего развития факторов. Это может быть ответом клеток на активацию латентной бактериальной инфекции – происходит выделение фенольных соединений, которые должны приостанавливать дальнейшее развитие фитопатогенов. Из таблицы 1 видно, что при оптимальной концентрации 1мМ в питательной среде стимулируется образование корней и уменьшается число потемневших каллусов.

Таблица 1. Влияние концентрации глутатиона в питательной среде QL на содержание гидроксикоричных кислот и глутатиона в зеленой части каллусов и морфологические характеристики (количество корней и потемневшие каллусы) растений, выращенных на средах с глутатионом к 10-му дню выращивания

Table 1. Effect of glutathione concentration in the QL nutrient medium on the content of hydroxycinnamic acids and glutathione in the green part of the callus and morphological characteristics (number of roots and browned callus) of plants grown on media with glutathione by the 10th day of cultivation

Концентрация глутатиона в среде	0	$1 \cdot 10^{-3}$, моль/л	$2 \cdot 10^{-3}$, моль/л	$4 \cdot 10^{-3}$, моль/л
Содержание ГК, 10^{-7} моль/г	$0,2 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,15$
Концентрация GSH, 10^{-7} моль/г	$1,6 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,4$
Корни, шт. на один каллус	0	3 ± 1	$2,3 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,6$
Доля потемневших каллусов	$0,4 \pm 0,2$	0	0	$0,4 \pm 0,2$

На рис.2 представлено изменение концентрации глутатиона в среде выращивания, а именно, его содержание в образцах проб среды на 3-и, 7-е и 10-е сутки культивирования, в зависимости от исходной концентрации в среде. Видно, что концентрация глутатиона в среде уменьшается со временем.

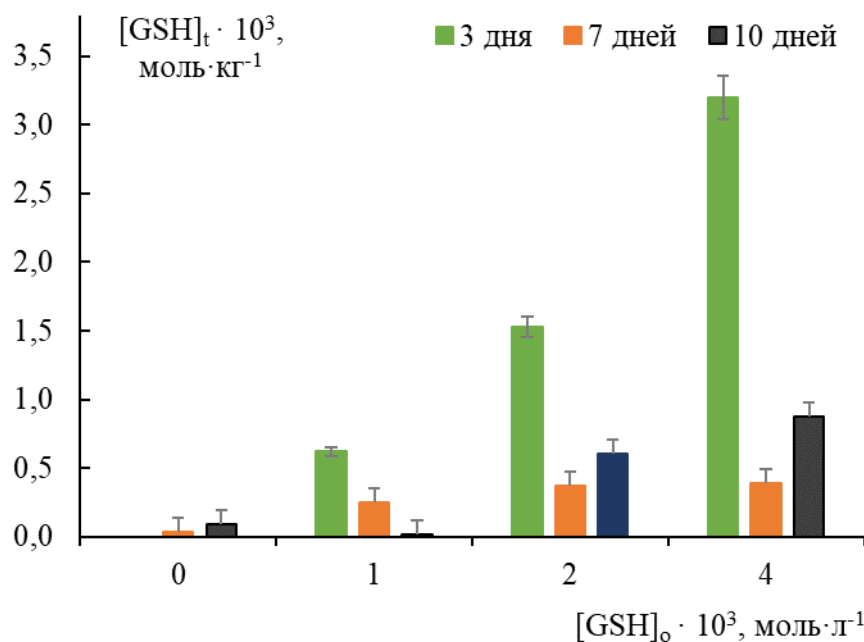


Рис 2. Содержание глутатиона в образцах проб питательной среды на 3-й, 7-й и 10-й дни в зависимости от исходной концентрации в среде ([GSH]₀).

Fig. 2. The content of glutathione in samples of the nutrient medium on the 3rd, 7th and 10th days, depending on the initial concentration in the medium ([GSH]₀).

Однако обращает на себя внимание, что на 10-е сутки при начальных концентрациях 2 мМ и 4 мМ концентрация глутатиона в среде больше, чем на 7-е сутки. По-видимому, это связано с саморегуляцией содержания глутатиона в растущем каллусе. Примечательно, что концентрация глутатиона, определяемая методом Элмана, в зеленой части растений, выращенных на средах с добавками 2 мМ и 4 мМ глутатиона, близка к его концентрации в контрольных образцах. Возможно, избыточный по сравнению с нормой, глутатион выделяется в среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере развития эксплантов каллуса кок-сагыза (*Taraxacum kok-saghyz*), выращенных на среде QL, показано, что добавка GSH в концентрации 1 мМ в питательную среду оптимальным образом ускоряет возникновение морфогенных зон, образование регенерантов и прирост массы растений, а также снижает долю потемневших каллусов. Содержание тиолов в зеленой части каллуса при повышенных концентрациях глутатиона в среде выращивания такое же, как в контрольных образцах. Это свидетельствует о саморегуляции содержания эндогенного тиола в вегетирующих растениях и активном взаимодействии со средой культивирования. Вместе с тем, добавка глутатиона в питательную среду стимулирует образование гидроксикоричных

кислот (метаболитов биосинтеза лигнина) в растении, что, возможно, способствует увеличению его биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №20-03-00753.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 20-03-00753).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Van Beilen, J. B. & Poirier, Y (2007). Guayule and Russian Dandelion as Alternative Sources of Natural Rubber. *Critical Reviews in Biotechnology*. 27(4): 217–31.
<https://doi.org/10.1080/07388550701775927>.
2. Америк А.Ю., Мартиросян Л.Ю., Мартиросян В.В., Мартиросян Ю.Ц. (2022) *Parthenium argentatum* A. Gray, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin и *Scorzonera tau-saghyz* Lipsch. Et Bosse как альтернативные источники натурального каучука: Нужны ли они нам? *Сельскохозяйственная биология*, 57(1), 3–26.
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2022.1.3rus>
3. Wahler, D., Gronover, C. S., Richter, C., Foucu, F., Twyman, R.M.; Moerschbacher, B.M., Fischer, R., Muth, J., & Prufer, D. (2009). Polyphenoloxidase Silencing Affects Latex Coagulation in *Taraxacum* Species. *Plant Physiology*. 151(1): 334–46.
<https://doi.org/10.1104/pp.109.138743>.
4. Fehér A. (2019) Callus, Dedifferentiation, Totipotency, Somatic Embryogenesis: What These Terms Mean in the Era of Molecular Plant Biology? *Front. Plant Sci.*, 26
<https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00536>.
5. Cairns, N. G., Pasternak, M., Wachter, A., Cobbett, C.S., & Meyer, A.J. (2006). Maturation of arabidopsis seeds is dependent on glutathione biosynthesis within the embryo. *Plant physiology*, 141(2), 446–455; <https://doi.org/10.1104/pp.106.077982>
6. Szalai G., Kellös T., Galiba G., & Kocsy G. (2009). Glutathione as an antioxidant and regulatory molecule in plants under abiotic stress conditions. *Plant Growth Regul.* 28, 66–80.
<https://doi.org/10.1007/s00344-008-9075-2>.
7. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Мотякин М.В., ИONOва И.С., Дегтярев Е.Н., Храмеева Н.П. (2020). Особенности образования радикалов в реакциях тиолов с пероксидом водорода. *Известия Академии наук. Серия химическая*. (10). 1865–1868.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2971-8>.
8. Zinatullina, K. M., Khrameeva N.P., & Kasaikina O.T. (2018). Interaction of natural thiols and catecholamines with reactive oxygen species. *Bulgarian Chemical Communications*. 50, *Special Issue C*. 25–29.
9. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Храмеева Н.П., Индейкина М.И., Кононихин А.С. (2021) Взаимодействие глутатиона с ресвератролом в присутствии пероксида водорода.

Кинетическая модель. *Кинетика и Катализ*. 62(2), 198–207;

<https://doi.org/10.1134/S0023158421020130>.

10. Kasaikina O.T., Zinatullina K.M., Kancheva V.D., Slavova-Kasakova A., & Loshadkin D. (2022). *Effect of Lipophilic and Hydrophilic Thiols on the Lipid Oxidation In Lipid Oxidation in Food and Biological Systems*. – Springer, Cham. 185–200. https://doi.org/10.1007/978-3-030-87222-9_8
11. Sies H. (2017) Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress. *Redox Biol* 11. 613–619.
12. Winterbourn C.C. & Hampton M.B. (2008) Thiol chemistry and specificity in redox signaling. *Free Radic Biol Med* 45, 549–1.
13. Yu C.W., Murphy T.M., & Lin C.H. (2003). Hydrogen peroxide-induces chilling tolerance in mung beans mediated through ABA-independent glutathione accumulation. *Funct Plant Biol*. 30, 955–963. <https://doi.org/10.1071/FP03091>.
14. Zagorchev L, Seal C.E., Kranner I., & Odjakova M.A. (2013). Central role for thiols in plant tolerance to abiotic stress. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 7405–7432. <https://doi.org/10.3390/ijms14047405>.
15. Рубцова Н.А., Лобанов А.В., Мартиросян Л.Ю., Мартиросян Ю.Ц., Касаикина О.Т. (2021). Динамика глутатиона и пероксидазы хрена в корнях *Armoracia rusticana* как реакция на освещение листьев синим либо красным светом светодиодов в течение дня. *Сборник трудов XXVI ежегодной научной конференции ФИЦ ХФ РАН, секция «Динамика химических и биологических процессов»* Москва, 167–171.
16. Куркин В.А., Азнагулова А.В. (2017). Фитохимическое исследование надземной части одуванчика лекарственного. *Химия растительного сырья* (1). 99–105. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017011027>.
17. Азнагулова А.В. Дисс. ... канд. фарм. наук. Фармакогностическое исследование одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale wigg.*). Самара. 2016.
18. Nomura K., Matsumoto S., Masuda K., & Inoue M. (1998). Reduced glutathione promotes callus growth and shoot development in a shoot tip culture of apple root stock M26. *Plant Cell Rep.* 17(8): 597–600. <https://doi.org/10.1007/s002990050449>.
19. Al-Mayahi. A.M.W., Jafar O.N., & Mohsen K.A. (2020) Effect of glutathione (GSH) on Date palm (*Phoenix dactylifera* L.) micropropagation. *FOLIA ECOLOGICA* 47(1). <https://doi.org/10.2478/foecol-2020-0008>.

References:

1. Van Beilen, J.B. & Poirier, Y (2007). Guayule and Russian Dandelion as Alternative Sources of Natural Rubber. *Critical Reviews in Biotechnology*. 27(4): 217–31. <https://doi.org/10.1080/07388550701775927>.
2. Amerik A.Yu., Martirosyan L.Yu., Martirosyan V.V., & Martirosyan Yu.Ts. (2022) *Parthenium argentatum* A. Gray, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin and *Scorzonera tau-saghyz* Lipsch. et Bosse as alternative sources of natural rubber: Do we need them? *Agricultural Biology*, 57(1), 3–26. <https://doi.org/10.15389/agrobiol.2022.1.3rus>
3. Wahler, D., Gronover, C.S., Richter, C., Foucu, F.; Twyman, R.M.; Moerschbacher, B.M.; Fischer, R., Muth, J., & Prufer, D. (2009). Polyphenoloxidase Silencing Affects Latex Coagulation in *Taraxacum* Species. *Plant Physiology*. 151(1), 334–46. <https://doi.org/10.1104/pp.109.138743>.
4. Fehér A. (2019) Callus, Dedifferentiation, Totipotency, Somatic Embryogenesis: What These Terms Mean in the Era of Molecular Plant Biology? *Front. Plant Sci.*, 26 | <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00536>.
5. Cairns, N.G., Pasternak, M., Wachter, A., Cobbett, C.S., & Meyer, A.J. (2006). Maturation of arabidopsis seeds is dependent on glutathione biosynthesis within the embryo. *Plant physiology*, 141(2), 446–455; <https://doi.org/10.1104/pp.106.077982>

6. Szalai G, Kellős T, Galiba G, & Kocsy G. (2009) Glutathione as an antioxidant and regulatory molecule in plants under abiotic stress conditions. *Plant Growth Regul.* 28, 66–80. <https://doi.org/10.1007/s00344-008-9075-2>.
7. Zinatullina, K.M., Kasaikina, O.T., Motyakin, M.V., Ionova, I.S., Degtyarev, E.N., & Khrameeva, N.P. (2020). Features of radical formation in the reactions of thiols with hydrogen peroxide. *Russ. Chem. Bull.* 69(10) 1865–1870. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2971-8>
8. Zinatullina, K.M., Khrameeva N.P., & Kasaikina O.T. (2018). Interaction of natural thiols and catecholamines with reactive oxygen species. *Bulgarian Chemical Communications.* 50, Special Issue C. 25–29.
9. Zinnatullina K.M., Kasaikina O.T., Khrameeva N.P., Turkina M.I., & Kononikhin A.S. (2021) Interaction of glutathione with resveratrol in the presence of hydrogen peroxide. Kinetic model. *Kinetics and Catalysis.* 62(2). 198–207; <https://doi.org/10.1134/S0023158421020130>.
10. Kasaikina O.T., Zinatullina K.M., Kancheva V.D., Slavova-Kasakova A., & Loshadkin D. (2022). Effect of Lipophilic and Hydrophilic Thiols on the Lipid Oxidation *In Lipid Oxidation in Food and Biological Systems.* – Springer, Cham. 185–200. https://doi.org/10.1007/978-3-030-87222-9_8
11. Sies H. (2017) Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress. *Redox Biol* 11. 613–619.
12. Winterbourn C.C. & Hampton M.B. (2008) Thiol chemistry and specificity in redox signaling. *Free Radic Biol Med* 45, 549–61.
13. Yu C.W., Murphy T.M., & Lin C.H. (2003). Hydrogen peroxide-induces chilling tolerance in mung beans mediated through ABA-independent glutathione accumulation. *Funct Plant Biol.* 30:955–963. <https://doi.org/10.1071/FP03091>.
14. Zagorchev L, Seal C.E., Kranner I., & Odjakova M.A. (2013). Central role for thiols in plant tolerance to abiotic stress. *Int. J. Mol. Sci.* 14. 7405–7432. <https://doi.org/10.3390/ijms14047405>.
15. Rubtsova N.A., Lobanov A.V., Martirosyan L.Yu., Martirosyan Yu.Ts., & Kasaikina O.T. (2021). Dynamics of glutathione and horseradish peroxidase in the roots of *A Armoracia rusticana* as a reaction to the illumination of the leaves with blue or red LED light during the day. *Proceedings of the XXVI Annual Scientific Conference of the FITC HF RAS, section "Dynamics of chemical and biological processes" Moscow*, 167–171.
16. Kurkin V.A. & Aznagulova A.V. (2017). Phytochemical study of the aboveground part of the medicinal dandelion. *Chemistry of plant raw materials* (1), 99–105. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017011027>.
17. Aznagulova A.V. (2016). Pharmacognostic study of medicinal dandelion (*Taraxacum officinale wigg.*) (PhD dissertation). Samara.
18. Nomura K., Matsumoto S., Masuda K., & Inoue M. (1998). Reduced glutathione promotes callus growth and shoot development in a shoot tip culture of apple root stock M26. *Plant Cell Rep.* 17(8): 597–600. <https://doi.org/10.1007/s002990050449>.
19. Al-Mayahi. A.M.W., Jafar O.N., & Mohsen K.A. (2020) Effect of glutathione (GSH) on Date palm (*Phoenix dactylifera* L.) micropropagation. *FOLIA ECOLOGICA* 47(1), <https://doi.org/10.2478/foecol-2020-0008>.