

№ 2

ISSN 2541-9811
(online)

декабрь
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 № 2 декабрь 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 – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция
(Nicolas Alonso-Vante)

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

Банеманн Детлеф В. – доктор химических наук, профессор факультета
(Detlef W. Bahnemann) 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
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. +7 495 939-74-43;

E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: <http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 6, № 2, декабрь 2022

Моделирование химических и экологических процессов

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРОГРАММНАЯ НАДСТРОЙКА РАСПОЗНАВАНИЯ
СОБЫТИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ
С.О. Травин 8

АНАЛИЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОМАРКЕРОВ В СОСТАВЕ НЕФТИ:
ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЮНАШЛИНСКОЙ НЕФТИ
М.К. Исмаилова, И.И. Мустафаев 25

Материалы с новыми функциональными свойствами

НОВЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ
М.К. Исмаилова, И.И. Мустафаев 38

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ
ПОЛИПРОПИЛЕНА В КОМПОЗИЦИЯХ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ
О.М. Палазник, П.М. Недорезова, В.Г. Крашенинников, Д.П. Шашкин 48

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕН–ОКТЕНА/
/САСОЗ СМЕШЕНИЕМ В РАСПЛАВАХ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ИХ
ЭЛАСТИЧНОСТИ
Д.А. Голобоков, В.В. Мясоедова 65

Источники химической опасности. Опасные химические веществ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ. ОБЗОР
О.И. Лаврухина, В.Г. Амелин, Л.К. Киш, А.В. Третьяков, Д.К. Лаврухин 81

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВРЕДНЫХ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА ПАРОВ ЦИНКА ПРИ
СВАРОЧНЫХ РАБОТАХ ОЦИНКОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ
Д.Я. Исламхузин, О.А. Тучкова, Л.И. Хайруллина 117

Технологии ликвидации источников химической опасности

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА ИЗ ПЛОДОВЫХ
ОБОЛОЧЕК РИСА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
О.Д. Арефьева, А.В. Ковехова, Л.А. Земнухова, Н.П. Моргун 132

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Ni(II) КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ
(ACACIA AURICULIFORMIS), МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАСТВОРАМИ КИСЛОТ
Р.З. Галимова, Д.А. Нгуен, И.Г.Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен 148

Утилизация и биодegradация отходов

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОЙ РТУТЬСОДЕРЖАЩЕЙ ИОНООБМЕННОЙ
СМОЛЫ. I. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ
А.В. Артемов, М.В. Дюбанов, О.И. Седляров, А.В. Переславцев, С.А. Воцинин 161

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОЙ РТУТЬСОДЕРЖАЩЕЙ ИОНООБМЕННОЙ
СМОЛЫ. II. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА
А.В. Артемов, М.В. Дюбанов, О.И. Седляров, А.В. Переславцев, С.А. Воцинин 171

Индикация и идентификация опасных веществ

АТМОСФЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТОКСИЧНЫХ
ТРИХЛОРУКСУСНОЙ И МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТ

*И.И. Морозов, Е.С. Васильев, П.С. Хомякова, О.С. Морозова, К.О. Синюков,
Н.Н. Кузнецова, С.В. Савилов*

187

Химическая безопасность пищевой продукции

МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ГЛУТАМИНОВОЙ
КИСЛОТЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Е.И. Полянских, Т.А. Федорова, Л.Л. Бельшева, Н.В. Цемборевич

199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ
5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В МЕДЕ

О.А. Грузнова, А.В. Лобанов, А.Б. Сохликов, Д.В. Грузнов

215

КАПТАН – ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ. ПУТИ РЕШЕНИЯ

*Н.Е. Федорова, И.В. Березняк, Л.Г. Бондарева, Н.И. Добрева, О.Е. Егорченкова,
С.Д. Добрев*

227

ВАЛИДАЦИЯ СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ
ПЕСТИЦИДОВ В ЗЕРНЕ И МУКЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОБОПОДГОТОВКИ QUECHERS

Е.М. Плешак, Е.И. Полянских, Л.Л. Бельшева, А.И. Батуревич

243

Наноразмерные объекты и наноматериалы

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
АЛПОИД В РЕСПУБЛИКЕ АЗЕРБАЙДЖАН

М.К. Исмаилова, И.И. Мустафаев

258

Административные меры обеспечения химической безопасности

НОРМАТИВНО-ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ В ОБЛАСТИ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И
ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ: АНАЛИЗ
ИЗМЕНЕНИЙ И ПУТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

О.А. Тучкова, Л.И. Хайруллина, И.Р. Хайруллин, В.С. Гасилов

265

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 2, December 2022

Simulation of chemical and ecological processes

UNIVERSAL SOFTWARE ADD-ON FOR EVENT RECOGNITION IN HYBRID SYSTEMS SIMULATION

Sergey O. Travin 8

ANALYSIS AND IDENTIFICATION OF BIOMARKERS IN THE COMPOSITION OF PETROLEUM: THE OIL ORIGIN OF THE GUNASHLI DEPOSIT IN THE REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Mehpara K. Ismayilova, and Islam I. Mustafayev 25

Materials with new functional properties

A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR OBTAINING VARIOUS ORGANOSILICON PRODUCTS

Mehpara K. Ismayilova, and Islam I. Mustafayev 38

EFFECT OF THERMAL OXIDATION ON THE CRYSTALLINE PHASE OF POLYPROPYLENE IN COMPOSITES WITH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Olga M. Palaznik, Polina M. Nedorezova, Vadim G. Krasheninnikov, and Dmitry P. Shashkin 48

COMPOSITES POLYETHYLENE / COPOLYMER ETHYLENE OCTENE / HYDROPHOBIZED CHALK PRODUCTION BY MIXING IN MELTS AND ELASTICITY REGULATION

Dmitry A. Golobokov, and Vera V. Myasoedova 65

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN ENVIRONMENT AND FOOD – A REVIEW

Olga I. Lavrukhina, Vasiliy G. Amelin, Leonid K. Kish, Alexey V. Tretyakov, and Dmitry K. Lavrukhin 81

QUANTITATIVE ASSESSMENT OF ZINC VAPORS HARMFUL TO HUMANS DURING WELDING OPERATIONS OF GALVANIZED PRODUCTS

Damir Ya. Islamhuzin, Oksana A. Tuchkova, and Liaisan I. Khairullina 117

Technologies for elimination of chemical hazards

APPLICATION OF CARBON-CONTAINING SORBENT FROM RICE HUSK TO REMOVE PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Olga D. Arefieva, Anna V. Kovekhova, Liudmila A. Zemnukhova, and Natalia P. Morgun 132

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF NI(II) IONS BY ACACIA AURICULIFORMIS BARK MODIFIED WITH ACID SOLUTIONS

Rumia Z. Galimova, Duc A. Nguyen, Ildar G. Shaikhiev, and Thi K.T. Nguyen 148

Utilization and biodegradation of wastes

PROCESSING OF SPENT MERCURY-CONTAINING ION-EXCHANGE RESINS.

I. HIGH-TEMPERATURE PLASMA PYROLYSIS

Arseniy V. Artemov, Mikhail V. Dyubanov, Oleg I. Sedlyarov, Alexander V. Pereslavytsev, and Sergey A. Voshchinin 161

PROCESSING OF SPENT MERCURY-CONTAINING ION-EXCHANGE RESINS. II. HYDROGEN GENERATION <i>Arseniy V. Artemov, Mikhail V. Dyubanov, Oleg I. Sedlyarov, Alexander V. Pereslavytsev, and Sergey A. Voshchinin</i>	171
Indication and identification of hazardous substances	
ATMOSPHERIC PROCESSES WITH THE PARTICIPATION TOXIC TRICHLOROACETIC AND MONOCHLOROACETIC ACIDS <i>Igor I. Morozov, Evgeniy S. Vasiliev, Polina S. Khomyakova, Olga S. Morozova, Kirill O. Sinyukov, Natalia N. Kuznetsova, and Sergey V. Savilov</i>	187
Chemical safety of food products	
CONTROL PROCEDURE FOR FREE GLUTAMIC ACID CONTENT IN FOOD PRODUCTS <i>Alena I. Palianskikh, Tatsiana A. Fiodarava, Ludmila L. Belyshava, and Natalia V. Tsemborevitch</i>	199
DETERMINATION OF THE CORRELATION BETWEEN THE CONTENT OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND HYDROGEN PEROXIDE IN HONEY <i>Olga A. Gruznova, Anton V. Lobanov, Alexey B. Sokhlikov, and Dmitry V. Gruznov</i>	215
CAPTAN: PROBLEMS ASSOCIATED WITH ITS IDENTIFICATION IN ENVIRONMENTAL OBJECTS AND FOOD PRODUCTS. WAYS OF SOLUTION <i>Nataliya E. Fedorova, Irina V. Bereznyak, Lydia G. Bondareva, Natalia I. Dobreva, Olga E. Egorchenkova, and Svyatoslav D. Dobrev</i>	227
VALIDATION OF METHOD FOR DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN GRAIN AND FLOUR BY GC-MS/MS USING QUECHERS SAMPLE PREPARATION <i>Yekaterina M. Pliashak, Alena I. Palianskikh, Ludmila L. Belysheva, and Alina I. Baturevich</i>	242
Nanoscale objects and nanomaterials	
APPLICATION OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY FOR THE STUDY OF BENTONITE CLAY FROM THE ALPOID DEPOSIT IN THE REPUBLIC OF AZERBAIJAN <i>Mehpara K. Ismayilova, and Islam I. Mustafayev</i>	258
Administrative regulations for ensuring chemical safety	
REGULATORY FRAMEWORK IN THE FIELD OF OIL AND OIL PRODUCT SPILL PREVENTION AND RESPONSE: ANALYSIS OF CHANGES AND WAYS OF INTERACTION <i>Oksana A. Tuchkova, Liaisan I. Khairullina, Irek R. Khairullin, and Vladislav S. Gasilov</i>	265



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 51-7:502.52

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23001

**Универсальная программная надстройка распознавания событий
для моделирования гибридных систем**

С. О. Травин

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

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г.; после доработки: 07.11.2022 г.; принята в печать: 18.11.2022 г.

Аннотация – В статье приводится описание универсальной программной надстройки в среде VBA – Excel, для обработки событий в гибридных системах дифференциальных уравнений (ДУ) со сменой режимов. Надстройка совместима с интеграторами любого типа, производящими численное решение систем ДУ. Наступление событий фиксируется значениями логических переменных, расположенных в ячейках одного из листов Excel (при переходе от значения False к значению True). Приведены примеры расчетов демонстрационных систем. Также представлен код надстройки, который может быть использован для систем произвольной сложности с самыми различными подходами к распознаванию событий.

Ключевые слова: динамическая система, задача Коши, химическая реакция, дифференциальные уравнения химической кинетики, унификация программного обеспечения.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC51-7:502.52

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23001

**Universal Software Add-on for Event Recognition in Hybrid Systems
Simulation**

Sergey O. Travin

N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, travinso@yandex.ru

Received: October 1, 2022; Revised: November 7, 2022; Accepted: November 18, 2022

Abstract – The article describes the universal software add-on in the VBA - Excel environment, for processing events in hybrid systems of differential equations with mode changes. The add-on is compatible with integrators of any type, producing a numerical solution of remote control systems. The occurrence of events is recorded by the values of logical variables located in the cells of one of the Excel sheets (when switching from False to True). Examples of calculations of demonstration systems are given. The add-on code is also presented, which can be used for systems of arbitrary complexity with a variety of approaches to event recognition.

Keywords: dynamic system, Cauchy problem, chemical reaction, differential equations of chemical kinetics, software unification.

ВВЕДЕНИЕ

В химической технологии, а также в научной практике моделирования химических систем постоянно приходится сталкиваться с ситуацией, когда в результате происходящих процессов в системе наступают перемены, в корне меняющие набор уравнений ее описывающих. Простейшим примером такого типа может быть фазовый переход, когда в результате пересыщения раствора выпадает осадок или в газовой фазе конденсируются твердые или жидкие микрочастицы.

Подобные системы получили название дискретно-непрерывных или гибридных систем (ГС) [1–4]. ГС представляет собой совокупность непрерывных режимов, которые сменяют друг друга при возникновении определенных событий, – именно эти события и выступают причиной смены режима. Например, в классе задач Коши для систем обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ), смена режима соответствует изменению одной или нескольких правых частей СОДУ. В каждый выбранный момент времени ГС может находиться только в одном режиме. С этой точки зрения классические динамические системы, записанные в форме задачи Коши, можно рассматривать как частный случай ГС с одним режимом.

Наличие событий является ключевым отличием ГС от классических динамических. В общем случае нельзя аналитически решить дифференциальное уравнение из-за невозможности выражения многих первообразных через элементарные функции. В таком случае моменты переключений режимов в ГС также не могут быть определены аналитическими методами.

Следует отметить, что в известной литературе отсутствуют данные анализа математических моделей ГС с точки зрения применения современных методов численного моделирования и инструментальных средств машинного анализа. Так в [5, 6] отмечается, что в общем случае не существует решений в аналитическом виде для описания поведения ГС, а применение классических методов для этих целей крайне ограничено. Отсюда вывод, что при моделировании ГС упор следует делать на численные и, в отдельных случаях, численно-аналитические методы с использованием инструментальных вычислительных средств [7, 8].

К настоящему времени теория гибридных систем и ее алгоритмы оказались универсальным аппаратом математического описания сложных дискретно-непрерывных процессов различной физической природы.

При решении жестких задач широкое распространение получили неявные схемы. Однако их использование для анализа ГС может приводить к неверному решению, поскольку такие схемы могут потребовать вычисления решения в точке вне области действия применяемой для расчета правой части ДУ (дифференциальных уравнений).

Во многих практически важных гибридных системах при анализе жестких режимов эффективными оказываются комбинированные явно-неявные методы или, как их еще называют, неоднородные схемы. Основой алгоритма является контроль устойчивости, а приближение к границе устойчивости является критерием переключения схем. Такие комбинированные расчетные схемы хорошо работают при моделировании ГС с жесткими и нежесткими режимами работы. Предлагаемые алгоритмы анализа наиболее удобны для пользователя, не являющимся разработчиком программного обеспечения, если они применяются в совокупности со специализированными инструментальными средствами [9, 10].

Не вдаваясь в подробности, отличающие жесткие системы от нежестких, содержащие легко обнаружимые и труднораспознаваемые события, можно сформулировать общее правило: вся система переключений с режима на режим включает чередование двух принципиально разных этапов – 1) анализатора событий, который предсказывает смену режима (замену правых частей системы ДУ или даже всей системы; как вариант – новые вводные по начальным и/или граничным условиям) и 2) собственно интегратора, который дает локальное численное решение системы ДУ для текущего режима, оно и служит численной базой для анализатора событий.

К настоящему времени разработано множество математически корректных подходов к обнаружению событий. Различают анализаторы, работающие по времени и работающие по совокупности вектор-координат переменных системы. Отдельное внимание уделяется случаю, когда за один шаг интегрирования система успевает зайти в область параметров, характерную для другого режима и вернуться из нее в предыдущий, исходный.

На рисунке 1 представлена ставшая уже классической угроза, когда анализатор событий ГС может дать сбой в обнаружении точек смены режима.

Первый вариант, когда траектория полностью пересекается так, что событийная функция имеет несколько корней на полуинтервале. Похожая ситуация возникает, когда множество значений событийной функции тонкое или имеет острые углы. Два этих варианта практически эквивалентны. В обеих ситуациях большинство стандартных методов могут дать сбой [11, 12].

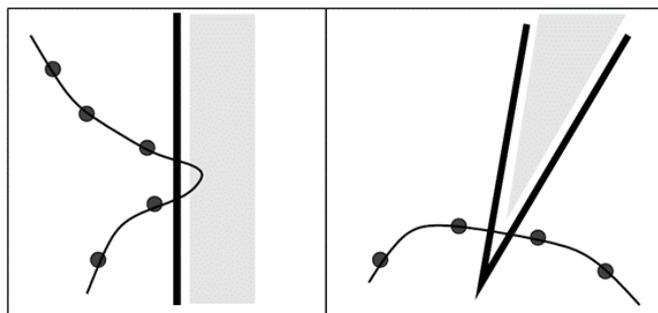


Рис.1. (заимствован из работы Esposito [11]). Два случая, в которых анализатор событий может пропустить смену режима. Это происходит либо в случае «острой» траектории системы (слева) либо в случае «острой» границы событийной функции (справа).

Fig.1. (borrowed from Esposito [11]). Two cases in which the event analyzer can miss the mode change. This occurs either in the case of a sharp system trajectory (left) or in the case of a sharp boundary of the event function (right).

На мой взгляд, все подобные схемы недопустимо сложны для их применения массовым пользователем, не имеющим навыков программирования. Да и для профессионалов возникают определенные неприятности, например, необходимость перехода к вычислительным схемам с переменным шагом, что, как минимум, требует внедрения интерполятора в вычислительный алгоритм, что и неудобно и требует неоправданно высокого расхода машинного времени.

При этом мне не удалось обнаружить в литературе ни одного конкретного примера публикации о ГС с «аномально тонким» поведением, которое требовало бы применения математических изысков для обнаружения событий. Напротив, практически все демонстрационные модели, используемые в публикациях на тему ГС содержат исключительно простые причины смены режимов и соответствующие им событийные функции.

Можно сказать, что выбирая между осторожным маневрированием с переменными шагами и выбором уместного для задачи достаточно малого шага, в большинстве случаев следует отдать предпочтение второму. Алгоритмы с переменным шагом и постоянной оглядкой, не пропущено ли что-то важное между шагами, требуют самостоятельных вычислительных затрат, зачастую могущих превосходить время, на интегрирование постоянными мелкими шагами. Помимо всего прочего, не совсем понятно, а что делать с событием, которое при имеющейся сетке шагов не попадает ни в один из узлов. Дробить шаг? Тогда это лучше сделать изначально.

Построение программной надстройки для работы с событиями

Ранее нами описан пакет программ для моделирования прямой и обратной задач химической кинетики [13]. Уже тогда мы высказали свое предпочтение в пользу VBA-Excel в качестве среды разработки. Пакет, отличающийся интуитивно ясным интерфейсом и простотой использования может быть легко интегрирован с любыми другими приложениями, включает в себя три интегратора различной сложности, которые в совокупности позволяют моделировать динамику практически любых химико-биологических систем.

Пользуясь случаем, очередной раз хочу подчеркнуть гибкость и универсальность выбранной среды. По данным Gartner от 2015 года [14], более половины IT-компаний «полностью» или «преимущественно» пользуются электронными таблицами для аналитики. Это доказывает, что Excel де-факто конкурирует с целой индустрией анализа данных, но при этом не ограничивает своих пользователей только одной сферой применения.

Уже в первой редакции пакета была продемонстрирована возможность решения самых разнообразных прикладных задач, включая гибридные, т.е. содержащие события, изменяющие саму структуру модели. В то же время, приложения для случая гибридных задач получались несколько громоздкими, не имели специализированного интерфейса, поэтому требовали от оператора некоторых навыков программирования.

В силу указанных причин разбирались только довольно простые варианты гибридного поведения, имеющие всего одно переключение с режима на режим.

В то же время, использованная программная среда как нельзя лучше ориентирована на работу с гибридными системами. В этой работе представлена недавно разработанная универсальная программная надстройка, предоставляющая комфортный сервис для работы с гибридными системами произвольного вида и сложности, содержащие любое (в пределах разумного) количество событий, переключающих систему на другой режим.

Эта надстройка ориентирована на работу с одним из трех встроенных интеграторов, а именно с использующим квадратурную формулу Гаусса-Лежандра.

С этой целью на странице «Формулы» рабочей книги Excel с поддержкой макросов (например, «Кин_два_шара_01.xlsm») выделена область, содержащая именованные диапазоны «Событие_1», «Событие_2» и т.д. Количество событий ограничивается только фантазией оператора.

Для удобства каждое событие расположено в цельносвязном прямоугольном блоке ячеек, от левой верхней до правой нижней. Первая ячейка диапазона представляет собой логическое выражение (принимаящее одно из двух значений «истина» или «ложь»), которое и определяет наступление события. В свою очередь, вычисление событийной функции может содержать формулы произвольного вида или обращение к пользовательской функции. В любом случае вычисление событийной функции, сколь бы сложным оно ни было, может быть сведено к сравнению некоторой расчетной величины с заданным пороговым значением, превышение которого расценивается как наступление события. В разработанном варианте на каждом шаге интегрирования происходит принудительное вычисление всего диапазона командой `Range_name.calculate`. Подчеркну еще раз, что в случае так называемых «острых» событийных функций рекомендуется изначально выбирать достаточно мелкий шаг интегратора, поскольку если смена режима и возврат к предыдущему режиму произойдут между двумя соседними точками выдачи, такая информация событийной функции как минимум бесполезна.

На каждом шаге интегрирования происходит циклический обход всех именованных диапазонов, содержащих в литерале идентификатора корень «Событие». При этом если логическая переменная принимает значение «истина», событие считается состоявшимся, а режим ему соответствующий принят. В ряде случаев пересечение границы режимов может быть только однократным (по крайней мере в локальной области времен и значений переменных), тогда первым же действием значение этой событийной переменной сбрасывается в «ложь».

В случае, если событие не состоялось интегратор просто игнорирует все возможные дальнейшие действия по переключению режима, поэтому для одномодовых задач Коши с единственным режимом практически никаких дополнительных вычислительных затрат не возникает и программа-солвер работает столь же быстро, как и без событийной надстройки.

Если все же событие состоялось (целевая ячейка приняла значение «истина»), обрабатывается весь блок присоединенных ячеек Range_name.CurrentRegion. Эти ячейки, в свою очередь, могут использовать вычисления, проводимые в произвольном наборе других ячеек, в том числе, использующих пользовательские функции. Завершается вычислительный этап обработки события тем, что новые значения переменных системы, рассчитанные по правилам нового режима, загружаются по адресам компонентов, на которые указывают стрелки.

Пример такого цельносвязного блока приведен в таблице 1.

Таблица 1. Фрагмент листа «Формулы» книги Excel, в котором идет обработка события
Table 1. Fragment of the sheet “Formulas” of the Excel book, in which the event is processed

События	Условия	Вычисления			Действия
Событие_1	ЛОЖЬ	0,00	v_t		
		0,00	v_n		
		0,00	v_t1		
		0,00	v_n1		
		0,00	rr_1	-->	R_1
		0,00	rr_2	-->	R_2
		1,00	rr_9	-->	R_9

Введем обозначения (по аналогии с общепринятыми в [5–9]) для описания гибридной системы, содержащей N_x переменных x , описываемых алгебраическими уравнениями, N_y переменных y , описываемых дифференциальными уравнениями и событийную функцию g порогового типа, настроенную так, что событие происходит, когда она меняет знак (в нашем случае с отрицательного на положительный).

$$y' = f(t, x, y), \quad x = \varphi(t, x, y) \quad (1)$$

Событийная функция: $g(y, t) < 0$ – нет события; $g(y, t) > 0$ – есть событие.

Здесь

$$x \in R^{N_x}, y \in R^N, f: R^1 \times R^{N_x} \times R^N \rightarrow R^N, \varphi: R^1 \times R^{N_x} \times R^N \rightarrow R^{N_x}, g: R^1 \times R^N \rightarrow R^S, S \leq N$$

Начальные условия задаются так:

$$t \in [t_0, t_k], \quad x(t_0) = x_0, \quad y(t_0) = y_0 \quad (2)$$

В программном пакете «Кинетика» работа с переменными x производится внесением соответствующих формул в ячейки листа Excel «Формулы», тогда как работа с переменными y осуществляется путем интегрирования по схеме, введенной на листе «Реакции». Например, элементарному примитиву $\frac{dy}{dt} = A(t)$ соответствует элементарная стадия $A \rightarrow y + A$ с константой скорости равной 1. Присутствие A как в правой, так и в левой части уравнения реакции всего лишь подчеркивает, что в ходе интегрирования первообразной производная «не расходуется». Понятно, что используя вспомогательные псевдопеременные, вычисляемые по правилам

листа «Формулы» можно сгенерировать дифференциальное уравнение, разрешенное относительно производной с правой частью любой сложности

Важно отметить, что «событийная надстройка» создана для работы, в первую очередь, с интегратором, основанном на квадратурной формуле Гаусса-Лежандра (это один из трех «решателей», встроенных в пакет «Кинетика»). Главная причина такого выбора состоит в том, что в штатном режиме этот интегратор работает по явной схеме, аналогичной схеме типа Рунге-Кутты [15]:

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad k_i = hf \left(t_n + \alpha_i h, y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right), \quad \alpha_1 = 0 \quad (3)$$

В этой формуле y_n и y_{n+1} – значения вектор-переменной интегрирования на левом и правом концах n -го шага интегрирования, p_i – коэффициенты точности метода, α_i и β_{ij} – коэффициенты, определяющие устойчивость метода, $1 \leq i \leq m$ (m – порядок метода), k_i – стадии метода, h – шаг разностной схемы, t_n – время.

Алгоритм взаимодействия событийной надстройки с интегратором, основанным на явной схеме можно представить в виде последовательности из пяти шагов. Напомним, что для увеличения быстродействия программы, написанной на языке VBA (для любого из трех интеграторов) в книге Excel отключается автоматический режим вычисления формул и зависимостей в книге. Полагаем, что решение y_n в точке t_n вычислено, причем интегрирование идет с «условно постоянным» шагом¹, достаточно мелким и подробным, чтобы не «перешагивать» через острые события.

Шаг 1. Выдается команда вида `Range_name.calculate` для диапазона ячеек, в которых содержатся инструкции по вычислению алгебраических компонентов x гибридной системы: $x_{n+1} = \varphi(t_{n+1}, x_n, y_n)$

Шаг 2. Вычисляются значения правых частей для дифференциальных уравнений для y , описывающих систему в текущем режиме: $f_n = \varphi(t_{n+1}, x_n, y_n)$

Шаг 3. По формуле (3) вычисляется следующее значение набора переменных y_{n+1}

Шаг 4. Производится вычисление событийной функции $g_{n+1} = g(t_{n+1}, x_{n+1}, y_{n+1})$. Если вычисленная функция имеет значение «ложь» не делается ничего. Если же она приобретает значение «истина», управление передается подпрограмме `Sbycha()`, которая в цикле обеспечивает переподстановку правых частей и стартовых значений переменных в соответствии с включенным новым режимом. Листинг этой подпрограммы приведен в Приложении №1.

Шаг 5. Выполняется следующий шаг интегрирования.

¹ На самом деле, интеграторы программного пакета «Кинетика» обучены дробить т.н. внутренний шаг для расчетов применительно к жестким системам в случае потери точности ниже допустимого задаваемого порога. При этом во внешнюю среду, т.е. для пользователя идет выдача с постоянным выбранным пользователем шагом. Многолетняя практика работы с пакетом подтвердила удобство такого решения.

Важно отметить, что программная надстройка универсально обрабатывает произвольное количество событий, с вычислением событийных функций произвольного вида. При этом от пользователя не требуется написания какого-либо программного кода – достаточно обычных типовых навыков работы со средой Excel.

Проверка работы программной надстройки для работы с событиями

Мы проверили работу надстройки на наиболее популярных примерах, использованных классиками исследования гибридных систем. Самый простой пример – реактор открытого типа, в котором в определенные моменты времени, а именно на 2-й и 5-й секунде происходят «события». На 2-й секунде двукратно увеличивается входной поток (и выходной, соответственно, иначе количество жидкости превысит объем реактора), а на 5-й секунде реактор начинает греться со скоростью 5 градусов в секунду, что естественным образом приводит к росту констант скорости реакций в соответствии с уравнением Аррениуса. Этот пример (рис. 2) максимально подробно описан в работе [9].

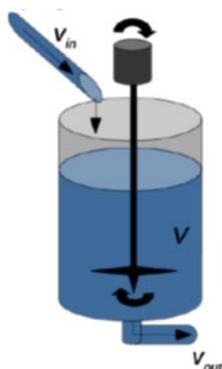


Рис. 2. Схема проточного реактора идеального перемешивания для моделирования гибридной системы, описанной в [9].

Fig. 2. Diagram of flow reactor of ideal mixing for modeling the hybrid system described in [9].

Для демонстрационных целей авторами [9] была выбрана простейшая двухстадийная схема



с константами скорости

$$k_1 = 5.073 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{1.0 \cdot 10^5}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1.340 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{9.8 \cdot 10^4}{RT}\right)$$

и начальными скоростями $v_{in} = 0.20$ ед./сек и $v_{out} = 0.21$ ед./сек. Объем реактора для простоты был принят за безразмерную единицу, а начальная температура составляла $t_0 = 580$ °K.

В отличие от описанного в [9] языка LISMA_PDE, пакет «Кинетика» не требует выписывать дифференциальные уравнения вручную, достаточно ввести кинетическую схему, как это представлено в таблице 2. Подчеркнем, что восьмая стадия схемы является виртуальной и представлена исключительно для того, чтобы пользователь мог следить за температурой. Для сравнения, запись

дифференциальных уравнений в [9] занимает 17 строк, а вся программа, с обработкой событий – 38.

Таблица 2. Кинетическая схема для реактора идеального перемешивания.

Table 2. Kinetic scheme for an ideal mixing reactor.

Реагент # 1	Реагент # 2	Реагент # 3	Продукт # 1	Продукт # 2	Продукт # 3	Константа
1 V_in			---> A	+ V_in		1,50E+01
2 V_out	+ A		---> V_out			1,00E+00
3 A			---> B			4,95E-01
4 B			---> C			1,82E-01
5 V_in			---> V_in	+ B		1,00E+01
6 V_out	+ B		---> V_out			1,00E+00
7 V_out	+ C		---> V_out			1,00E+00
8 T			---> T			1,00E+00

Совпадение результатов стопроцентное (рис. 3).

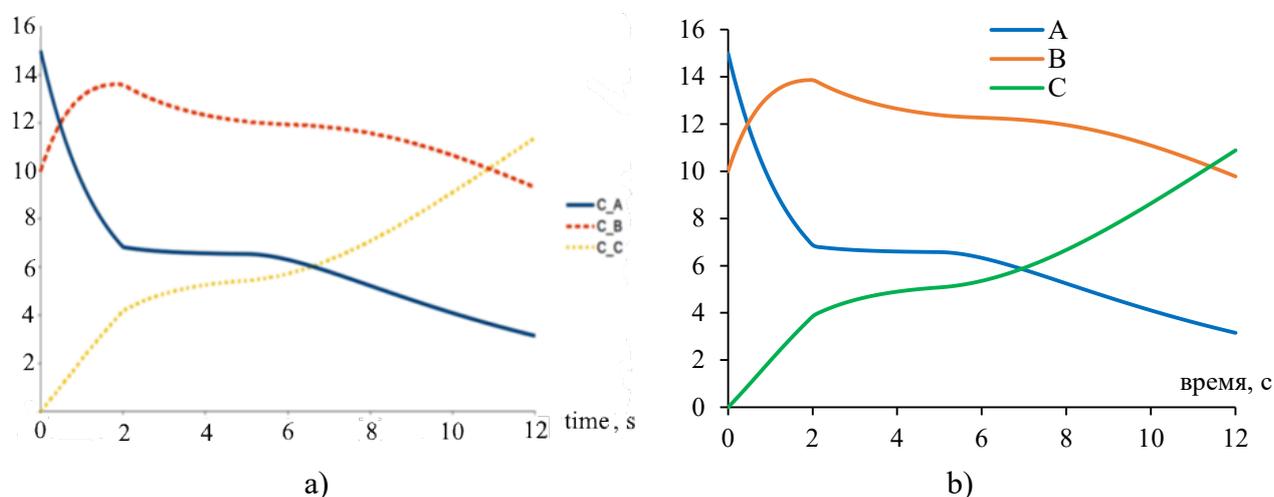


Рис. 3. Сравнение графиков изменения концентраций в модельной системе. Слева а) – расчет из [9], справа б) – расчет с использованием пакета «Кинетика».

Fig. 3. Comparison of plots of changes in concentrations in the model system. On the left a) – calculation from [9], on the right b) – calculation using the «Kinetics» software package.

Еще один пример для сравнения был взят из работы [16]. На рисунке 4 изображены два шара на пружинах, помещенных в едином пространстве, где они могут сталкиваться. Для простоты рассматривается одномерная задача, что, тем не менее, оставляет большой простор для вариативности. Шары могут иметь различные массы, а пружины – различные жесткости. Кроме того, пользователь по своему усмотрению может задавать различные равновесные положения шаров и различные их отклонения от равновесия в начальный момент.

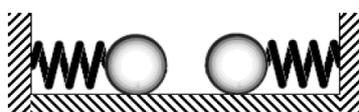


Рис. 4. Модель двух шаров для моделирования гибридной системы, описанной в [16].

Fig. 4. Model of two balls for simulation of hybrid system described in [16].

Главной особенностью неупругого соударения шаров, которая, к сожалению, не очень четко описана в [16], является их слипание. Его подробности можно восстановить из текста программы, приведенной в [16]. Сконструирована несколько искусственная ситуация, в которой в момент соударения шары склеиваются. Причем клей этот довольно нестойкий, с течением времени он начинает терять прочность по реакции первого порядка. Пока шары склеены, они двигаются одинаково и этот режим называется «Вместе». В какой-то момент времени разность сил натяжения пружин, к которым привязаны шары, становится сильнее прочности клея. В этот момент шары разлипаются и происходит переход в режим «Раздельно».

Диапазон ячеек листа «Формулы», ответственный за вычисление событийных функций представлен в таблице 3.

Таблица 3. Диапазон ячеек листа «Формулы», ответственный за вычисление событийных функций

Table 3. The range of cells in the Formula sheet responsible for calculating event

	Формула	Значение	Формула	Значение		
Событие_1	=И((R_5>=R_6);НЕ(Столкновение))	ЛОЖЬ	=ИСТИНА	ИСТИНА	было	--> Столкновение
момент столкновения			=(m_1*R_3+m_2*R_4)/(m_1+m_2)	0,00	v_1_new	--> R_3
			=(m_1*R_3+m_2*R_4)/(m_1+m_2)	0,00	v_2	--> R_4
			=10	10,00	sl	--> R_8
			=ИСТИНА	ИСТИНА	стало	--> Вместе
			=ЛОЖЬ	ЛОЖЬ	стало_2	--> Раздельно
	Формула	Значение	Формула	Значение		
Событие_2	=Вместе	ЛОЖЬ	=(k_1*n_1+k_2*n_2-R_5*(k_1+k_2))/(m_1+m_2)	4,00	a_1t	--> R_1
Движение вместе			=(k_1*n_1+k_2*n_2-R_6*(k_1+k_2))/(m_1+m_2)	-3,50	a_2t	--> R_2
	Формула	Значение	Формула	Значение		
Событие_3	=R_8<ABS(k_1*n_1-k_2*n_2-R_5*	ИСТИНА	=ИСТИНА	ИСТИНА	Выч_1	--> Раздельно
Движение раздельно			=ЛОЖЬ	ЛОЖЬ	Выч_2	--> Вместе
			=ЛОЖЬ	ЛОЖЬ	Выч_3	--> Столкновение

При столкновении шаров (Событие 1) вычисляется результирующая скорость слипшейся пары по закону сохранения импульса (первые две строчки), взводится таймер старения клея (строка 3) и задается режим «вместе» одновременно со сбросом события «столкновение» и режима «раздельно».

Событие 2 или продолжение режима «вместе» длится до тех пор, пока не наступит Событие 3 – разлипание шаров в результате неспособности состарившегося клея удерживать их вместе.

Вот и вся схема, которая выглядит несколько проще настройки программного модуля LISMA.

На рисунке 5 представлена временная развертка движения шаров.

Как видно из рисунка, совпадение близко к идеальному.

Применение надстройки работы с событиями к более сложной системе

Рассмотрим систему одного шара, упруго отражающегося от наклонной плоскости. На первый взгляд, система, состоящая всего из одного движущегося тела, выглядит проще, чем рассмотренные ранее, но по мере того, как будут добавляться отражающие поверхности, система становится все сложнее и сложнее. Постепенно траектория движения шара становится хаотической, а

анализ происходящих событий, хотя и сохраняет первоначальные принципы простоты, перестает быть тривиальным и демонстрирует весьма сложное поведение.

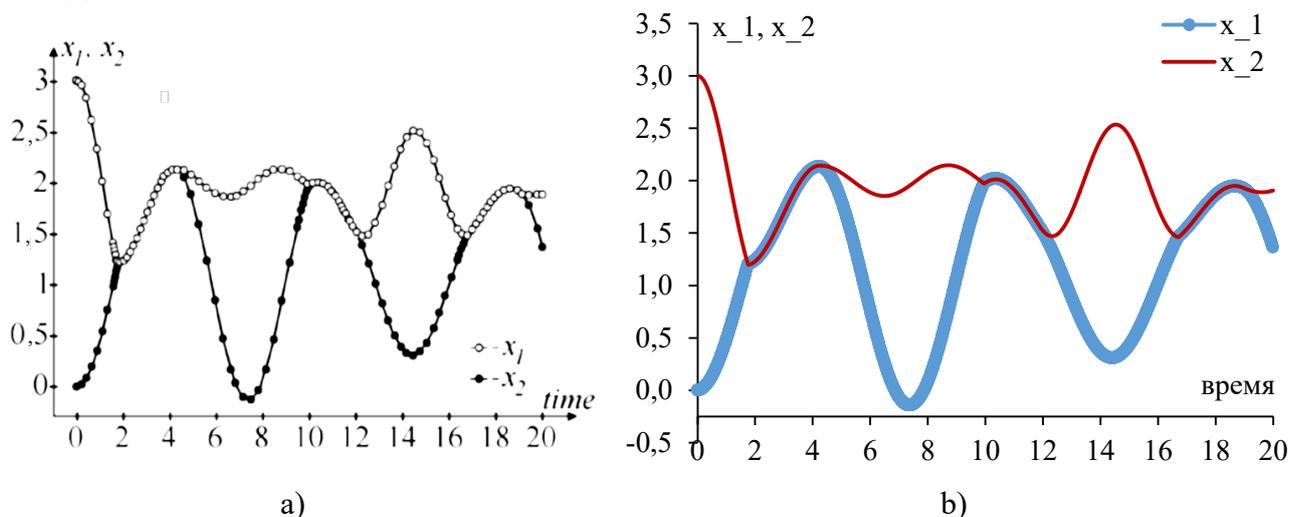


Рис. 5. Диаграмма динамики двух шаров с возможностью слипания. Сравнение с работой [16]. Слева а) – расчет в среде LISMA, справа б) расчет в пакете «Кинетика».

Fig. 5. Diagram of the dynamics of two balls with the possibility of sticking together. Comparison with work [16]. On the left a) – calculation in LISMA environment, on the right b) – calculation in “Kinetics” package.

Также, пользователь имеет возможность варьировать степень упругости шара при отражении. Кроме того, можно дополнительно добавить вязкость среды, что выводит вычислительную задачу за рамки возможностей сопоставления с траекториями, получаемыми алгебраическим расчетом. Дабы не загромождать демонстрационные картинки ограничимся простейшим случаем без диссипации энергии.

Траектория первых пяти отскоков представлена на рисунке 6. В принципе, она может быть продолжена до бесконечности – все ограничивается заданной длиной плоскости для отскока.

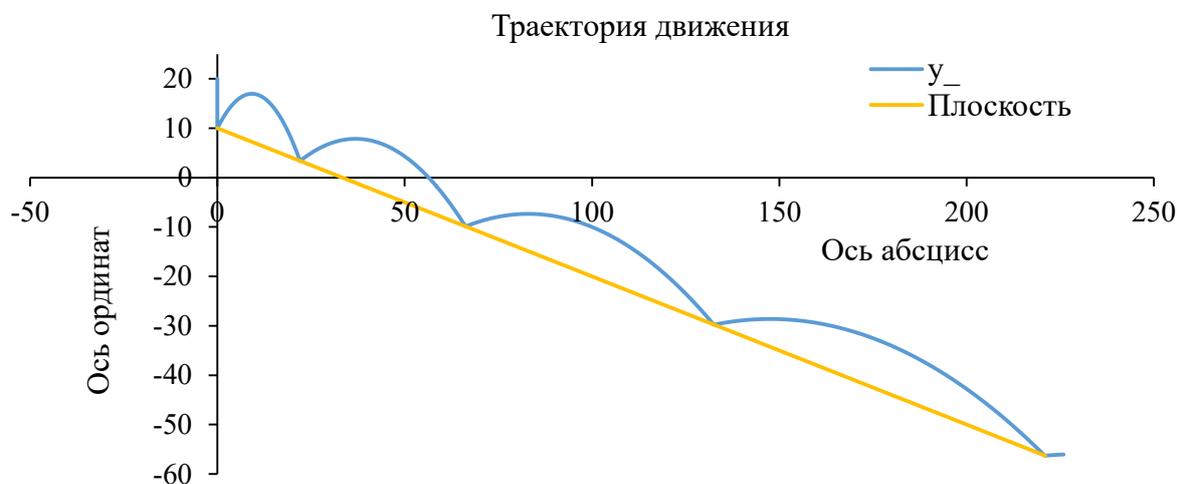


Рис. 6. Диаграмма упругих отскоков шара от наклонной плоскости.

Fig. 6. Diagram of elastic bounces of the ball from the inclined plane.

Единственным событием в простейшем варианте системы является попытка шара пересечь границу плоскости. Надстройка перехватывает эти моменты и производит расчет нормальной и тангенциальной компонент скорости в момент соударения. При полностью упругом отскоке тангенциальная компонента скорости сохраняет и величину, и знак, тогда как нормальная компонента величину сохраняет, а знак меняет на противоположный. Пока все просто.

Усложним систему – поставим в конце плоскости вертикальную стенку. Теперь помимо пары наклонных взаимно перпендикулярных компонент необходимо рассматривать и вертикальные, x и y компоненты. Диаграмма движения в этом случае показана на рисунке 7.

Также показательно рассмотрение динамических характеристик системы (компонент скорости и координат), как функций от времени, представленное на рисунке 8. Видно, что ее поведение несопоставимо более сложно, чем в двух рассмотренных ранее литературных примерах.

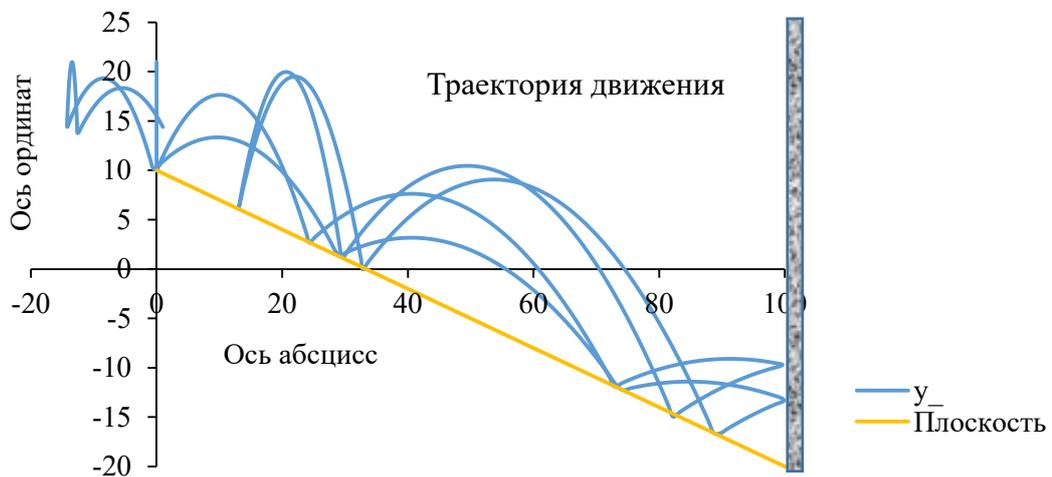


Рис. 7. Диаграмма упругих отскоков шара от наклонной плоскости и одной ограничивающей вертикальной стенки.

Fig. 7. Diagram of elastic bounces of the ball from the inclined plane and the limiting vertical wall.

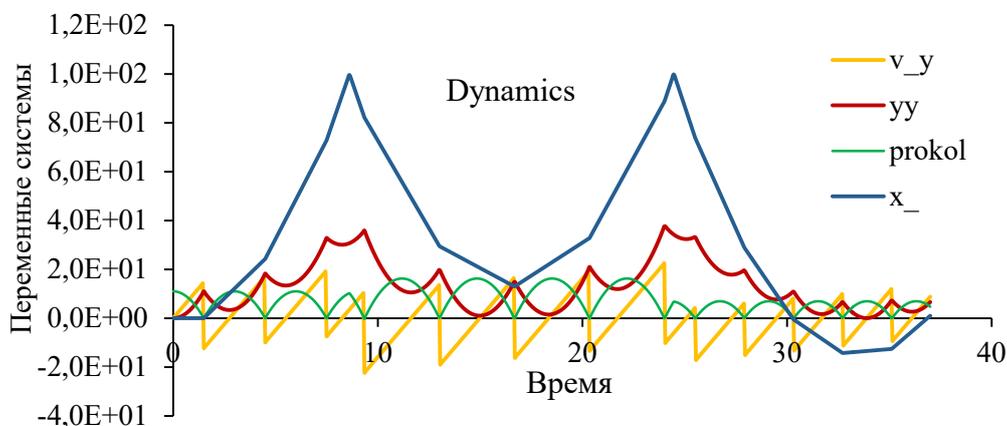


Рис. 8. Динамика изменения компонентов системы «шар на наклонной плоскости» как функция времени.

Fig. 8. Dynamics of change of system components as a function of time in the bouncing ball-on-inclined plane model.

Продолжим усложнять систему добавлением отражающих плоскостей (рис. 9 – 11).

На рисунке 9 шар совершает отскоки в области пространства, ограниченной отражающими поверхностями справа и слева.

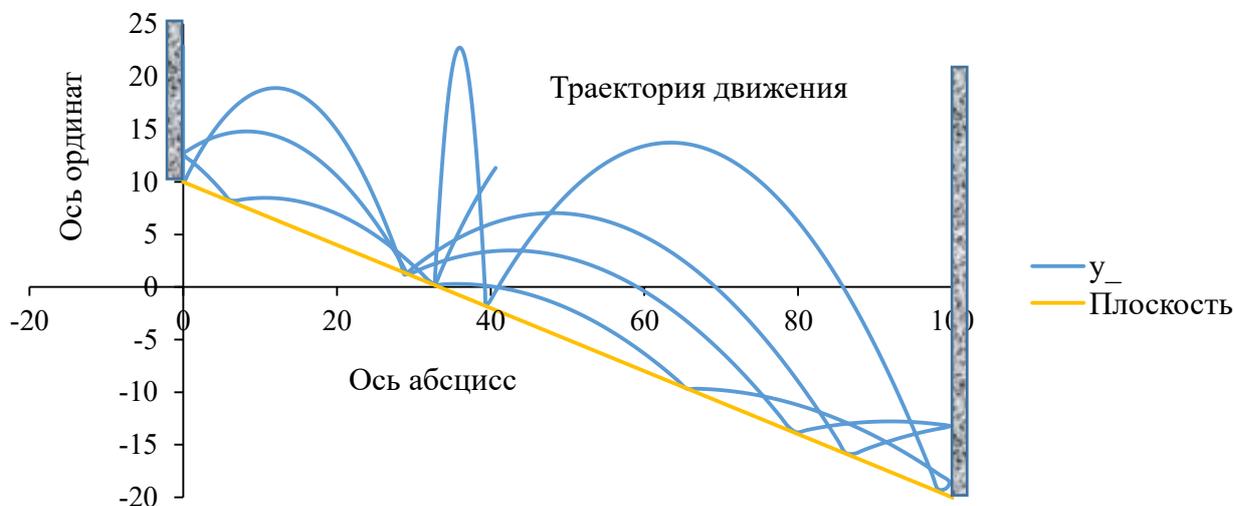


Рис. 9. Диаграмма упругих отскоков шара от наклонной плоскости с двумя с двумя ограничивающими вертикальными стенками справа и слева.

Fig. 9. Diagram of elastic bounces of a ball from an inclined plane with two bounding vertical planes on the right and left.

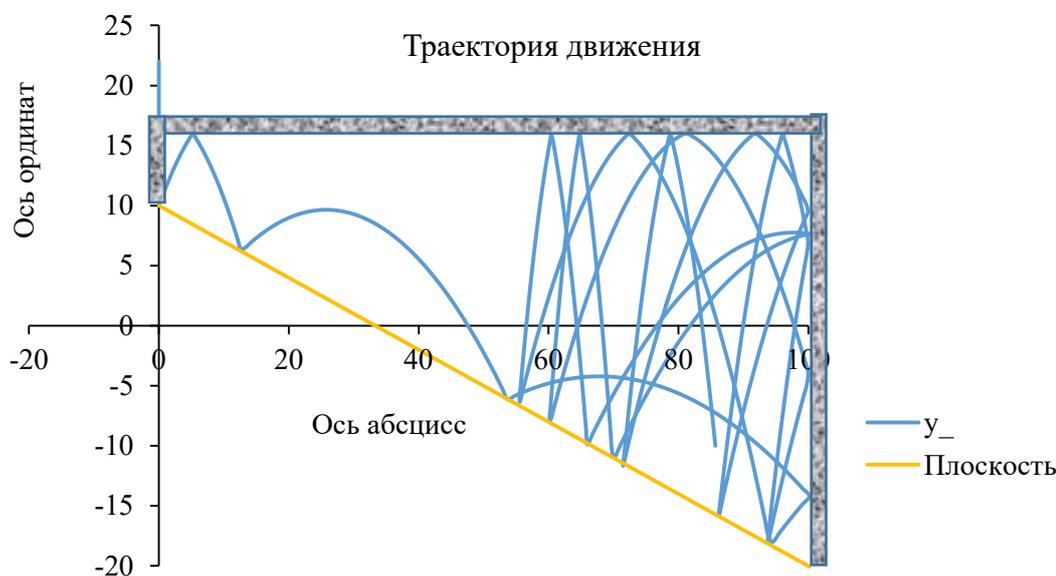


Рис. 10. Диаграмма упругих отскоков шара от наклонной плоскости с двумя ограничивающими стенками и потолком.

Fig. 10. Diagram of elastic bounces of a ball from an inclined plane with two bounding walls and a ceiling.

В таблице 4 представлен диапазон ячеек листа «Формулы», ответственный за вычисление событийных функций для шарика с наклонной плоскостью, двумя вертикальными ограничивающими стенками и потолком.

Таблица 4. Диапазон ячеек листа «Формулы», ответственный за вычисление событийных функций для шарика с наклонной плоскостью, двумя вертикальными ограничивающими стенками и потолком.

Table 4. A range of Formula sheet cells responsible for calculating event functions for a ball with a sloped plane, two vertical bounding walls, and a ceiling.

События	Условия	Вычисления			Действия
Событие_1	$=(R_5 < 0)$	$=R_2 * \sin(\beta) + R_1 * \cos(\beta)$ $=R_2 * \cos(\beta) - R_1 * \sin(\beta)$ $=(v_t)$ $=-ABS(v_n) * \gamma_{\text{нпр}}$ $=v_t1 * \cos(\beta) - v_n1 * \sin(\beta)$ $=+v_n1 * \cos(\beta) + v_t1 * \sin(\beta)$ 1	v_t v_n v_t1 v_n1 rr_1 rr_2 rr_9	-->	R_1 R_2 R_9
Событие_2	$=(R_3 > L_1)$	$=-R_1$	v_x	-->	R_1
Событие_3	$=(R_3 < 0)$	$=-R_1$	v_x	-->	R_1
Событие_4	$=И(И((L_0 * 1 + h_0 / 2 - R_4 < 0); R_2 < 0); 1)$	$=-R_2$	rr_4	-->	R_2

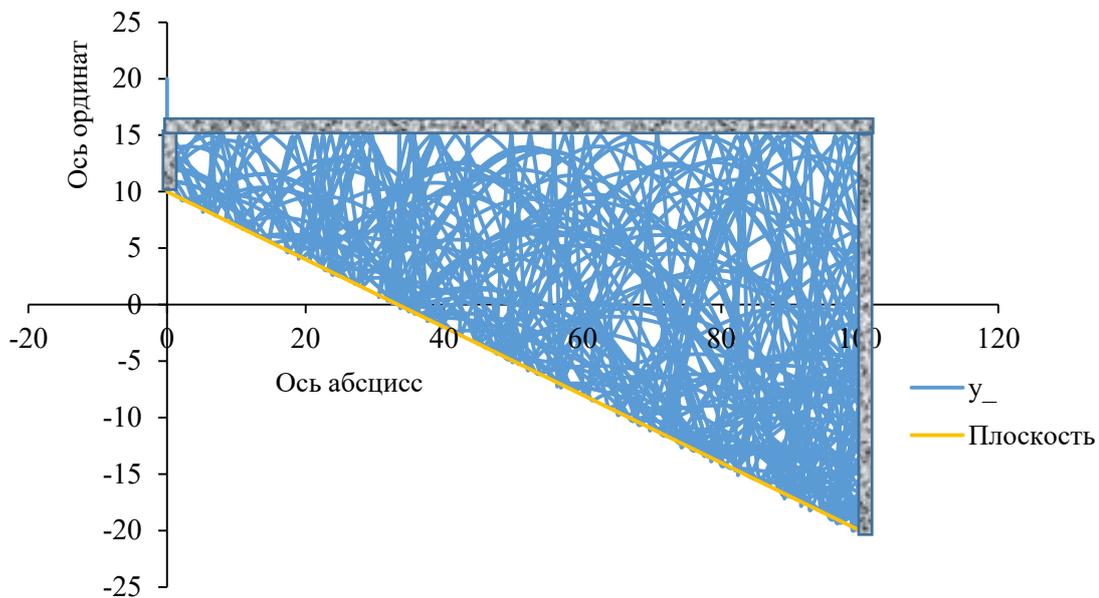


Рис. 11. Диаграмма упругих отскоков шара от наклонной плоскости – 10 тысяч секунд, траектория хаотически заполняет все доступное пространство.

Fig. 11. The diagram of elastic bounces of the ball from the inclined plane is 10 thousand seconds, the trajectory randomly fills all available space.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры показывают, что созданная надстройка позволяет моделировать динамические гибридные системы с произвольным количеством режимов и применимой к системам достаточно серьезной сложности. В статье не ставилась задача перехвата «острых событий», чтобы сосредоточиться, главным образом, на простоте и универсальности надстройки.

Ее применение доступно любому пользователю, знакомому с основами Excel и не требует никакой специальной подготовки в программировании.

В приложении к этой публикации также имеется видеоролик движения шара, полученный с помощью представленной надстройки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122040500068-0. Тема: Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения, углеродные и композитные наноматериалы для альтернативной энергетики.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment No. 122040500068-0. Topic: Chemical Aspects of Energy; Simulation of Oxidation and Combustion Processes, Carbon and Composite Nanomaterials for Alternative Energy Industry.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The author declare no conflict of interests

Список литературы

- 1 Бенькович Е.С., Колесов Ю.Б., Сениченков Ю.В. (2002) *Практическое моделирование динамических систем*. СПб.: БХВ-Петербург.
- 2 Колесов Ю.Б. Сениченков Ю.В. (2006). *Моделирование систем. Объектно-ориентированный подход*. Учебное пособие. СПб.: БХВ-Петербург.
- 3 Колесов Ю.Б. (2004). *Объектно-ориентированное моделирование сложных динамических систем*. СПб.: Изд-во СПбГПУ.
- 4 Avrutin V., Schutz M. (2001). Remarks to simulation and investigation of hybrid. *Гибридные системы. Model Vision Studium: Труды международной научно-технической конференции*. СПб.: Изд-во СПбГТУ, С. 64–66.
- 5 Попов Е.А., Шорников Ю.В. (2020). Детекция событий разного типа в гибридных динамических системах. *Системы анализа и обработки данных*. 4(80), 159–176.
- 6 Шорников Ю.В., Кириллов В.Л., Бессонов А.В., Попов Е.А. (2015). Модели системной динамики в окружении ИСМА. *Сборник научных трудов НГТУ*. 4(82), 122–135.
- 7 Попов Е.А., Шорников Ю.В. (2021) Язык моделирования гетерогенных динамических систем LISMA_HDS. *Системы анализа и обработки данных*, 81(1), 103–122. <http://dx.doi.org/10.17212/2782-2001-2021-1-103-122>
- 8 Шорников Ю.В., Достовалов Д.Н., Томилов И.Н. (2013). Инструментально-ориентированный анализ гибридных систем различной природы. *Научный вестник НГТУ*. 3(52), 102–110
- 9 Yury V Shornikov and Evgeny A Popov (2020) IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 734 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/734/1/012079>
- 10 Abdenov, A.Zh. Shornikov Yu.V. (2003). Instrumental tools for computer modeling of complex dynamical processes. *Proceedings of the 7th Korea-Russian Intern. Symp. On Science and Technology KORUS*. Ulsan, Korea: University of Ulsan, P. 51–57.
- 11 Esposito J., Kumar V., Pappas G.J. (1998). Accurate event detection for simulating hybrid systems. *Hybrid Systems: Computation and Control (HSCC)*. LNCS, 2034.
- 12 Esposito J.M., Kumar V. (2004). An Asynchronous Integration and Event Detection Algorithm for Simulating Multi-Agent Hybrid Systems. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 14(4). 336–358.

- 13 Травин С.О., Громов О.Б. Разработка пакета программ VBA-EXCEL для моделирования задач химической кинетики. (2018). *Химическая безопасность*. 2(1), 50–72. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12882>
- 14 Gartner Research. <https://www.gartner.com/en/documents/2933817> (дата обращения 30.09.2022)
- 15 Новиков Е.А. (1997). *Явные методы для жестких систем*. М.: Наука.
- 16 Шорников Ю.В., Достовалов Д.Н. (2012). Моделирование жестких гибридных систем с односторонними событиями в среде ISMA. *Компьютерное моделирование 2012. Труды международного семинара*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 36–41.

References:

1. Benkovich, E.S., Kolesov, & Yu.B., Senichenkov, Yu.V. (2002) *Practical modeling of dynamic systems*. St. Petersburg: BHV-Petersburg. (in Russ.)
2. Kolesov, Yu.B., & Senichenkov, Yu.V. (2006). *Systems Modeling. Object-oriented approach*. Tutorial. St. Petersburg: BHV-Petersburg. (in Russ.)
3. Kolesov, Yu.B. (2004). *Object-oriented modeling of complex dynamic systems*. SPb.: Polytech. (in Russ.)
4. Avrutin, V., & Schutz, M. (2001). Remarks to simulation and investigation of hybrid. *Hybrid systems. Model Vision Studium: Proceedings of the international scientific and technical conference*. St. Petersburg: Polytech, P. 64–66.
5. Popov, E.A., & Shornikov, Yu.V. (2020). Detection of events of various types in hybrid dynamic systems. *Data analysis and processing systems*. 4(80), 159–176. (in Russ.)
6. Shornikov, Yu.V., Kirillov, V.L., Bessonov, A.V., & Popov, E.A. (2015). Models of system dynamics in the ISMA environment. *Collection of scientific works of NSTU*. 4(82), 122–135. (in Russ.)
7. Popov, E.A., & Shornikov, Yu.V. (2021). Language for modeling heterogeneous dynamical systems LISMA_HDS. *Data Analysis and Processing Systems*, 81(1), 103–122. (in Russ.) <http://dx.doi.org/10.17212/2782-2001-2021-1-103-122> (in Russ.)
8. Shornikov, Yu.V., Dostovalov, D.N., & Tomilov, I.N. (2013). Instrument-oriented analysis of hybrid systems of various nature. *Scientific Bulletin of NSTU*. 3(52), 102–110. (in Russ.)
9. Shornikov, Yury, V., & Popov, Evgeny, A. (2020). IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 734 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/734/1/012079>
10. Abdenov, A. Zh., & Shornikov, Yu.V. (2003). Instrumental tools for computer modeling of complex dynamical processes. *Proceedings of the 7th Korea-Russian Intern. Symp. On Science and Technology KORUS*. Ulsan, Korea: University of Ulsan, P. 51–57.
11. Esposito, J., Kumar, V., & Pappas, G.J. (1998). Accurate event detection for simulating hybrid systems. *Hybrid Systems: Computation and Control (HSCC)*. LNCS, 2034.
12. Esposito, J.M., & Kumar, V. (2004). An Asynchronous Integration and Event Detection Algorithm for Simulating Multi-Agent Hybrid Systems. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 14(4). 336–358.
13. Travin, S.O., & Gromov, O.B. (2018). Development of VBA-EXCEL software package for simulation chemical kinetics tasks. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*. 2(1), 50–72. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12882> (in Russ.)
14. Gartner Research. <https://www.gartner.com/en/documents/2933817> (accessed 30.09.2022) (in Russ.)
15. Novikov, E.A. (1997). *Explicit methods for rigid systems*. М.: Nauka. (in Russ.)
16. Shornikov, Yu.V., & Dostovalov, D.N. (2012). Simulation of rigid hybrid systems with one-way events in the ISMA environment. *Computer modeling 2012. Proceedings of the international seminar*. St. Petersburg: Politech., 36–41. (in Russ.)

Приложение

Листинг модуля обработки событий

Public Sub sbycha()

Dim rng As Range, cname As Variant

Dim kuda As Range, strelka As String, chto As String

Dim r As Integer, c As Integer, h As Integer, i As Integer

For Each cname In ThisWorkbook.Names

If InStr(cname.name, "Событие") > 0 Then

Set rng = Range(cname.name)

rng.Calculate

If [rng] Then

rng.CurrentRegion.Calculate

r = rng.Row

c = rng.Column + 3

h = rng.CurrentRegion.Rows.Count

For i = 1 To h

strelka = Worksheets("Формулы").Range(Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c), _
Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c)).Value

If strelka = "-->" Then

chto = Worksheets("Формулы").Range(Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c + 1), _
Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c + 1)).Value

Set kuda = Range(chto)

kuda.Value = Worksheets("Формулы").Range(Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c - 2), _
Worksheets("Формулы").Cells(r + i - 1, c - 2)).Value

kuda.Calculate

'Stop

End If

Next i

End If

End If

Next cname

Set rng = Range("Опять")

rng.Calculate

End Sub



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23002

**Анализ и идентификация биомаркеров в составе нефти:
происхождение нефти месторождения Гюнашли в Республике
Азербайджан**

М. К. Исмаилова¹✉, И. И. Мустафаев¹

¹Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Баку,
Республика Азербайджан, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г.; после доработки: 21.11.2022 г.; принята в печать: 24.11.2022 г.

Аннотация – В статье представлены результаты исследования содержания металлопорфиринов в составе сырой нефти из платформ № 8 и № 14 Гюнашлинского месторождения в Республике Азербайджан методами ИК-, УФ-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Этими методами в составе изученных образцов Гюнашлинской нефти не обнаружен металлопорфирин, являющийся биомаркером. Выявлено, что образцы нефти до и после гамма-облучения также не содержат металлопорфиринов. Этот показатель может использоваться при установлении генезиса нефти. Сделан вывод об абиогенном синтезе углеводородов Гюнашлинской нефти.

Ключевые слова: сырая нефть, платформа, электронный парамагнитный резонанс, гамма-облучение, биомаркер.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23002

**Analysis and identification of biomarkers in the composition of
petroleum: the oil origin of the Gunashli deposit in the Republic of
Azerbaijan**

Mehpara K. Ismayilova¹✉, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku,
Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: October 1, 2022; Revised: November 21, 2022; Accepted: November 24, 2022

Abstract – The article presents the results of a study of the content of metal porphyrins in the composition of crude oil from platforms No 8 and No 14 of the Gunashli oilfield in Republic of Azerbaijan using IR, UV spectroscopy and electron paramagnetic resonance. By means of these methods, it was not detected metal porphyrin, which is a biomarker in the composition of the studied samples of Gunashli crude oil. It was found that oil samples before and after gamma irradiation also do not contain metal porphyrins. This indicator can be used to determine the genesis of oil. A conclusion is made about the abiogenic synthesis of hydrocarbons from the Gunashli oil.

Keywords: crude oil, platform, electron paramagnetic resonance, gamma irradiation, biomarker.

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время центральным вопросом в проблеме происхождения нефти и газа являлся выбор между органической и минеральной теорией образования углеводородов (УВ) [1–3]. Согласно учению В.И. Вернадского углерод биосферы имеет космическое происхождение и поступает на Землю из Галактики [3].

Вопрос о происхождении нефти и возраста нефти, а также обнаружением в составе различных образцов нефти нуклида ^{14}C как естественного, так и искусственного образования дискутировался в работах [4, 5]. Изотоп ^{14}C имеет период полураспада 5730 лет и обычно поступает в подземные воды с воздухом атмосферы, где образуется под действием космических нейтронов по реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ [6]. В работе [4] изотоп ^{14}C обнаружен в составе различных образцов нефти морского месторождения Гуаймес в Калифорнийском заливе. Наличие ^{14}C и еще одного радиоактивного нуклида – трития ^3H с периодом полураспада 12,43 лет установлено на нефтяных месторождениях [5].

Удовлетворительно объяснить причину наличия в нефти короткоживущих изотопов углерода и водорода современная наука не может. Так что, проблему происхождения нефти считать решенной пока нельзя.

На протяжении прошлого века по вопросу генезиса УВ между «органиками» и «неорганиками» не прекращались споры. Однако к настоящему времени сторонниками неорганической теории накоплено большое число фактов, которые доказывают, что УВ могут образоваться в реакциях abiогенного синтеза. Возникшие УВ поднимаются к поверхности, где, заполняя ловушки в породах-коллекторах, создают залежи нефти и газа. Одной из этих работ является гипотеза Томаса Голда. Автор допускал, что глубинный метан, исходящий из мантии Земли может частично перерабатываться при участии микроорганизмов глубокой горячей биосферы, что, по его мнению, должно объяснять наличие биомаркеров в составе нефти [7].

Факты, полученные на сверхглубоких месторождениях нефти, свидетельствуют в пользу представлений о глубинном происхождении нефти. Поскольку химические потенциалы всех биотических молекул уступают химическому потенциалу метана, то такие углеводороды не могут самообразоваться из любых биотических молекул. [8].

Эксперименты российских, американских, западноевропейских и китайских учёных [7] показали что, присутствие биомаркеров в различных образцах природной нефти может быть связано не с их органическим происхождением, а с накоплением в ходе фильтрации через осадочные слои, содержащие органические вещества [8].

Е.Е. Кожевникова в своих трудах наличие металлопорфирина в качестве биомаркера связывает с органическим происхождением нефти. Наличие металлопорфиринов указывает на связь нефтей с живыми организмами, имеющими в своем составе порфирины, переходящие на стадии диагенеза в металлопорфирины [9].

Порфириновые циклы входят в различные биологические системы [10]. Ряд авторов [11–16] изучали металлопорфирин в составе сырой нефти спектроскопическими методами.

Наиболее распространенными типами металлопорфиринов в нефти являются этио- и дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП). В работе [17] для оценки содержания этиопорфиринов использован метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией / ионизацией (МС MALDI). Установлено, что порфирины этио-серии состоят из гомологов $C_{26} - C_{39}$ с максимальным содержанием гомолога C_{31} , содержащего 11 атомов углерода в алкильных заместителях. Порфирины ДФЭП-серии состоят из гомологов $C_{28} - C_{41}$, также с максимальным содержанием гомолога C_{31} , содержащего 9 атомов углерода в алкильных заместителях [17].

Целью этой статьи является анализ и идентификация биомаркера в составе сырой нефти из Гюнашлинского месторождения с помощью инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии и метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до и после облучения образцов.

В настоящей работе представлены сравнительные результаты, полученные из ИК и УФ спектров Гюнашлинской сырой нефти (ПЛ) № 8 и 14. При помощи ЭПР исследованы парамагнитные радикалы в нефтяных образцах до и после облучений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

УФ-спектры исследованных образцов регистрировали на спектрофотометре CARY 50 UV-VIS (Varian, USA) в диапазоне волновых чисел (200 – 800 нм). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [18].

ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре VARIAN 640-FTIR в диапазоне волновых чисел (4000 – 400 cm^{-1}). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [19].

Для повышения точности идентификации данные ИК-спектроскопии комбинируют с данными ЭПР-спектроскопии.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) используется для изучения парамагнитных центров (ионов металлов и радикалов), участвующих в химических процессах. Экспериментальные исследования были получены с помощью ЭПР (“Bruker” EMX micro X) при комнатной температуре. Параметры для измерения сигнала: частота микроволны 9,87 ГГц, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 5 ГГц, ширина развертки 100 ГГц, микроволновая мощность 2,2 мВт.

Образцы сырой нефти по 0,01 – 0,025 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30 при мощности дозы $dD_{\gamma}/dt = 0,12$ Гр/сек. в вакууме.

В качестве сырой нефти использовались образцы сырой нефти из месторождения Гюнашли платформы (ПЛ) № 8 и 14), Азербайджан. Азери-

Чираг-Гюнешли – группа шельфовых нефтегазоконденсатных месторождений Азербайджана в южной акватории Каспийского моря, в 90 км к востоку от Баку. Относится к Южно-Каспийскому нефтегазоносному бассейну.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В различных образцах нефти металлопорфирины присутствуют в основном в форме комплексов с металлами. В условиях седиментогенеза и диагенеза осадков происходит замена в молекулах порфиринов на ионы ванадила с образованием ванадиловых (VOp) или никеля с образованием никелевых порфиринов (Nip). Металлопорфирины имеют особое значение среди нефтяных гетероатомных биомаркеров, несмотря на их относительно низкую долю в составе как исходной биомассы, так и нафтидов. Многие параметры металлопорфириновых нефтей контролируются в основном генетическим типом органических веществ [9].

Процессы биодеградации существенно не изменяют первоначальный состав металлопорфиринов и, во всяком случае, не приводят к их новообразованию, что позволяет отнести их к достаточно корректным генетическим показателям.

Исследования нефти методами ИК- и УФ-спектроскопии

В ультрафиолетовой области получены спектры поглощения ароматических углеводородов Гюнашлинских нефтей. УФ-спектры при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 200 – 800 нм представлены на рисунках 1 а и б. Из рисунка 1 видно, что УФ-полосы поглощений относятся к бензолу и его производным [18].

Характерные полосы поглощения для порфирина ($\lambda = 380 - 420$ нм) [20] не наблюдались в УФ-спектрах сырой нефти из ПЛ № 8 и 14. В работе [20] показано, что характерные УФ полосы поглощения в областях 515 – 527 нм, 563 – 575 нм и 528 – 537 нм подтверждают наличие координационной связи между металлом и атомами азота в полости порфиринового кольца. В УФ-спектрах исследованных нефтей (рис. 1 а и б) вышеуказанные полосы поглощения, характерные для металлопорфиринов, не наблюдаются.

ИК-спектры поглощения сырых нефтей из ПЛ № 8 и 14 при комнатной температуре в диапазоне частот $4000 - 400$ см⁻¹ представлены на рисунках 2 а и б. В ИК-спектре нефти из ПЛ № 8 (рис. 2а) интенсивные полосы при 2924 и 2849 см⁻¹ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_s(\text{CH}_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1460 см⁻¹ – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1460 см⁻¹ принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(\text{CH}_2)$. Поглощение в области $3000 - 2800$ см⁻¹ сохраняется у всех типов алифатических углеводородов. Это означает, что исходный продукт в основном состоит из алифатических углеводородов. Слабая полоса 1605 см⁻¹ принадлежит С=С валентным колебаниям ароматического кольца.

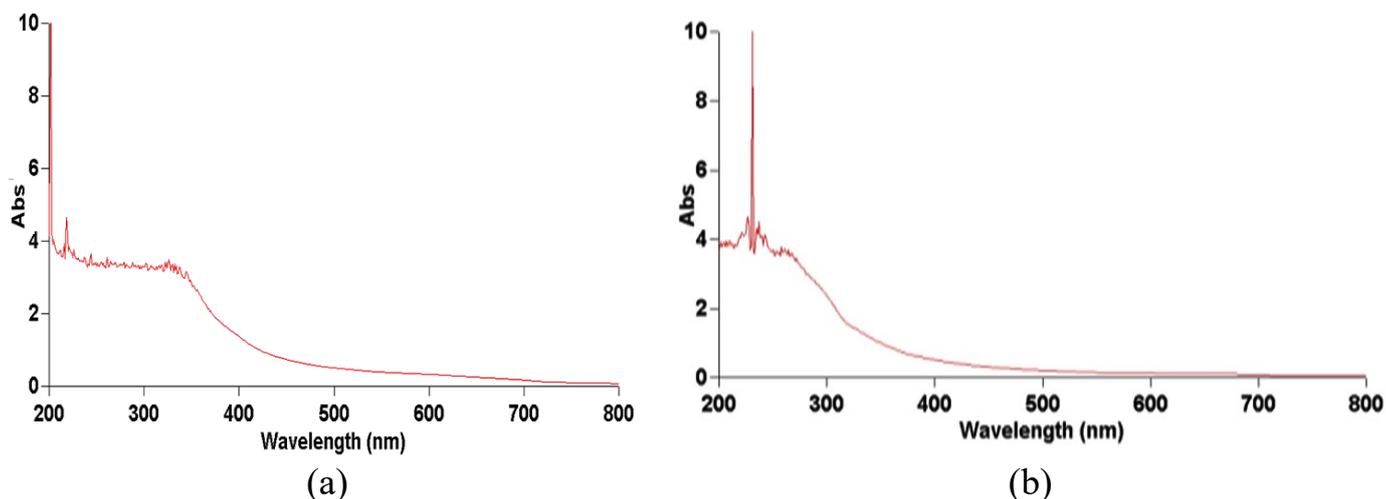
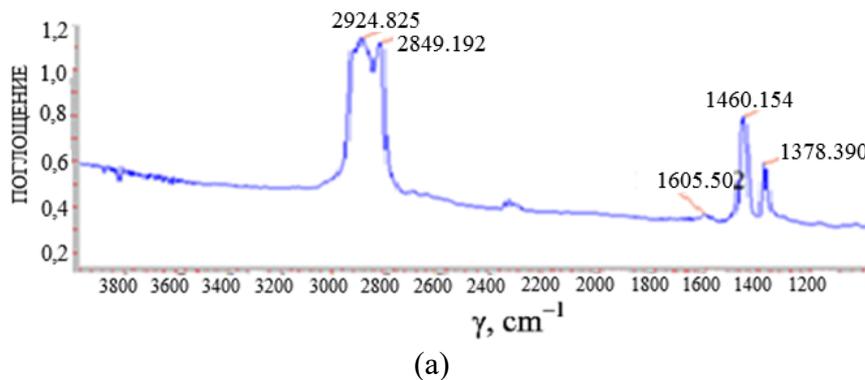


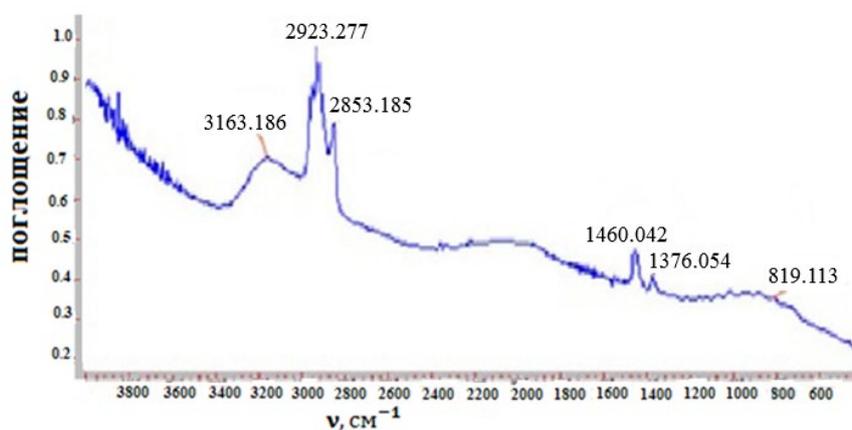
Рис. 1. УФ-спектры сырых нефтей Гюнашлинского месторождения: а) из ПЛ №8; б) из ПЛ №14.

Fig. 1. UV spectra of crude oils from the Gunashli field: a) from platform No. 8; b) from platform No. 14.

В ИК-спектре нефти из ПЛ № 14 (рис. 2б) интенсивные полосы при 2923 и 2853 cm^{-1} принадлежат антисимметричным $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1463 cm^{-1} – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1463 cm^{-1} принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(\text{CH}_2)$.



(a)



(b)

Рис. 2. ИК-спектры поглощения исследованных сырых нефтей Гюнашлинского месторождения: а) из ПЛ № 8; б) из ПЛ № 14.

Fig. 2. IR absorption spectra of the studied crude oils from the Gunashli field: a) from platform No. 8; б) from platform No. 14

В ИК-спектре нефти из ПЛ №14 (рис. 2b) интенсивные полосы при 2923 и 2853 см^{-1} принадлежат антисимметричным $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1463 см^{-1} – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1463 см^{-1} принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(\text{CH}_2)$. В ИК-спектре нефти из ПЛ №14 присутствует полоса 3163 см^{-1} , которая принадлежит аренам. Это означает, что в составе нефти из ПЛ № 14 присутствуют как алифатические, так и ароматические углеводороды.

В работе [20] показано, что полосы поглощений, характеризующие наличие полярных групп ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOR}$) в боковых ответвлениях порфириновой молекулы, проявляются в областях соответственно при 1705 см^{-1} , 3360 – 3475 см^{-1} , 3214 – 3247 см^{-1} и 1729 – 1736 см^{-1} . Из рисунков 2 а и б видно, что полосы, принадлежащие металлопорфиру отсутствуют.

Исследование нефти методом ЭПР

В работах [21–24] авторы обсуждали деградацию нефти различных месторождений (бразильской, колумбийской и аравийской нефти) методом ЭПР. По мнению авторов, процесс фотодиссоциации под действием света ультрафиолетовой и видимой части спектра, начинающийся с образования атомарного кислорода, в дальнейшем приводит к образованию свободных радикалов, их рекомбинации, переорганизации и разрушению ароматических соединений, в частности, порфириновых комплексов. Наблюдение с помощью методов ЭПР за парамагнитными центрами (образовавшимися в нефти свободными радикалами (СР) позволяет проследивать изменения в молекулярной структуре порфириновых комплексов под действием света, что было подтверждено в работе [24].

Парамагнитные ванадилные комплексы являются чувствительными внутренними зондами для качественного и количественного изучения структурных превращений асфальтенов сырой нефти. Неочищенная нефть с берегов Мексиканского залива в Луизиане и Флориде показала наличие спектров электронного магнитного резонанса, характерных для органических свободных радикалов, а также ионных переходных металлов, преимущественно железа(III) и марганца(II). Были выделены два типа органических радикалов: радикалы асфальтенов, обычно встречающиеся в сырой нефти ($g = 2,0035$) и радикалы нового типа, возникающие в результате преобразований нефти в окружающей среде ($g = 2,0041$). Чистые асфальтеновые радикалы резонансно стабилизированы над полиароматической структурой, стабильны на воздухе и являются результатом взаимодействия окисленных ароматических углеводородов с ионными центрами металлов [22].

Российскими учеными методом ЭПР было найдено, что при дозе гамма-излучения, равной $3 \cdot 10^5$ Гр, в составе тяжелой нефти концентрация СР возрастает более, чем в 2,5 раза [25]. Найдено, что в процессе облучения асфальтены в нефти подвергаются деалкилированию с образованием активных радикалов, которые могут быть использованы в качестве инициаторов

радикальной полимеризации [26]. Облучение, по-видимому, может активировать первоначальные стабильные радикалы.

В настоящей работе природная нефть из Гюнашлинского месторождения подвергалась гамма-облучению до 260 кГр. Спектры ЭПР регистрировались до и после гамма-облучения. На рисунках 3 а и б представлены спектры ЭПР образцов сырой нефти из ПЛ № 8 и 14, полученные при комнатной температуре. Представленные спектры ЭПР являются характерными для органических свободных радикалов $\dot{C}-H$, обычно встречающихся в сырой нефти. Были выделены два типа органических радикалов: с $g = 2,0041$ (ПЛ № 8) и с $g = 2,0044$ (ПЛ № 14). Разница, по-видимому, объясняется разным количеством ароматических соединений в составе изученных образцов природной нефти. Сравнение ИК-спектров (рис. 2а и б) показывает наличие аренов в составе природной нефти из ПЛ № 14, что влияет на величину g -фактора.

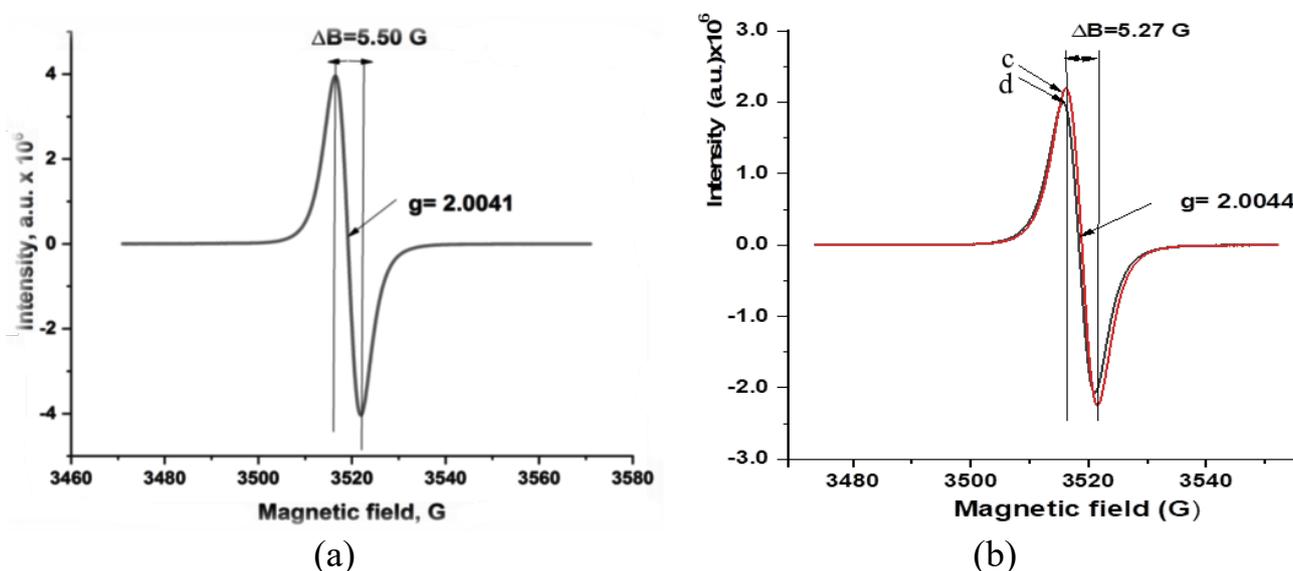


Рис. 3. ЭПР спектр а) – сырой нефти из ПЛ № 8; б) – сырой нефти из ПЛ № 14: с) до облучения; д) после облучения.

Fig. 3. EPR spectrum of crude oil from platform No 8.

В таблице представлены вычисленные значения g -фактора и ширины линий (ΔB) ЭПР-спектров образцов нефти в зависимости от дозы облучения.

Таблица. Значения g -фактора и ширины линий (ΔB) в зависимости от дозы облучения

Table. Values of the g -factor and line width (ΔB) depending on the radiation dose

№	Доза облучения, кГр	Значение g -фактора		ΔB (ширина линий)	
		Нефть из ПЛ, №8	Нефть из ПЛ, №14	Нефть из ПЛ, №8	Нефть из ПЛ, №14
1	0	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27
2	50	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27
3	100	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27
4	150	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27
5	200	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27
6	250	$g = 2,0041$	$g = 2,0044$	5,50	5,27

Исследования показали, что с увеличением дозы гамма-облучений значение g -фактора и ΔV не изменяется (таблица) в облученных различных образцах нефти ПЛ № 8 и 14 из Гюнашлинского месторождения. Результаты работы свидетельствует о том, что в спектрах ЭПР присутствует линия CP , однако сигналы от ванадил-порфириновых комплексов не наблюдаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По спектрам ЭПР X -диапазона определены парамагнитные центры в образцах нефти Гюнашлинского месторождения и g -фактор CP .

Показано, что применительно к асфальтенам ЭПР-спектроскопия способна предоставить информацию как о стабильных «свободных» радикалах, связанных с полиароматическим конденсированным ядром молекулы асфальтенов, так и о ванадилпорфириновых парамагнитных комплексах в целом. Метод ЭПР целесообразно применять для обнаружения свободных органических радикалов и металлопорфирина в составе сырой и облученных нефтей.

Методами УФ-, ИК-Фурье-спектроскопии и ЭПР показано, что в исследованных образцах Гюнашлинской нефти как из ПЛ № 8, так и из ПЛ № 14 биомаркер металлопорфирин не обнаружен.

Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод, что происхождение Гюнашлинской нефти относится к абиогенному синтезу. Кроме того, современная наука пока не знает ни одной бактерии, которая действительно способна генерировать алканы: $n-C_{11} - n-C_{22}$, фитан, пристан и ароматические углеводороды [27–34].

Изучение соединений такого типа важно как для более детальной характеристики состава углеводородов нефти, так и для понимания процессов нефтеобразования в разных условиях.

Абиогенные гипотезы можно разделить на слабые и сильные. В слабых абиогенных гипотезах утверждается, что скорость создания и накопления углеводородов соответствует скоростям накопления в биогенных теориях образования нефти. Сильные абиогенные гипотезы предполагают, что нефть формируется со значительно большими скоростями (в десятки тысяч раз быстрее, чем в биогенных теориях) [35]. Повышенный уровень радиоактивности пород земной коры, а также появление мощных геохимических аномалий во время бомбардировки кометами обусловили формирование нефти [36]. В более ранних работах показано образование ароматических углеводородов под влиянием гамма-кванта, в присутствии наноструктурированной бентонитовой глины [37–43]. На основе исследований предполагается, что Гюнашлинская нефть формировалась со значительно большими скоростями за счет ионизирующих излучений.

Проведенные исследования могут способствовать созданию теоретических основ абиогенной концепции формирования скоплений углеводородного сырья, позволяющей объяснить изменчивость состава добываемой нефти, а также факты присутствия в нефтях радиоактивного изотопа ^{14}C .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

Список литературы:

1. Баренбаум А.А.(2010) . *Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии*. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ».
2. Баренбаум А.А. (2014). Научная революция в проблеме происхождения нефти и газа. Новая нефтегазовая парадигма. *Георесурсы*. 59(4), 3–9.
3. Вернадский В.И. (2001). *Химическое строение биосферы Земли и ее окружения*. М: Наука.
4. Kalmytkov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Golubov B.N.(1999). Artificial radionuclides in oils from the underground nuclear test site (Perm's region, Russia), *Czech. J. of Phys.* 49(1), 91–95.
5. Peter J. M., Peltonen P., Scott S.D. et al.(1991) .On possible relationship between gas-hydrates and submarine groundwater. *Geology*, 19, 253–256.
6. Ферронский В.И., Поляков В.А., Романов В.В.(1984). *Космогенные изотопы гидросферы*. М: Наука.
7. Glasby G.P. Geoffrey P. (2006). Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview, *Resource Geology*, 56(1), 83–96.
8. Иванов К.С. (2018). О возможной максимальной глубине нахождения месторождений нефти. *Известия Уральского государственного горного университета : научный журнал*. 52(4), 41–49.
9. Кожевникова Е.Е.(2020) . *Геология и геохимия нефти и газа*. Пермь: ПГНУ
10. Хьюи Дж. (1987). *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность*. М.: Химия.
11. Gourier D., Delpoux O., Bonduelle A. et al. (2010). EPR, ENDOR, and HYSCORE Study of the Structure and the Stability of Vanadyl-Porphyrin Complexes Encapsulated in Silica: Potential Paramagnetic Biomarkers for the Origin of Life. *J Phys Chem B*. 114(10), 3714–3725.
12. Zheng F., Zhang Y., Zhang Y. et al. (2021).Aggregation of petroporphyrins and fragmentation of porphyrin ions: Characterized by TIMS-TOF MS and FT-ICR MS , *Fuel* , 289, 119889.
13. Makinen M.W., Mustafi D. (1995).The vanadyl ion: molecular structure of coordinating ligands by electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance spectroscopy. *Met Ions Biol Syst.*, 31, 89–127.
14. Liu H. , Mu J., Wang Z.et al. (2015).Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* , 29(8) , 4803–4813.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00763>.
15. Tayeb K., Delpoux O., Barbier J. et al.(2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, 29(7), 4608–4615.
16. Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V. et al. (2016). Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields. *Energy & Fuels*. 30(9), 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>.
17. Миникаева С.Н., Якубов М.Р., Харлампида Х.Э. (2010). Особенности концентрирования и экстракции природных порфиринов из смол и асфальтенов тяжелой нефти. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 9, 568–578.
18. Свездлова О.В. (1985). *Электронные спектры в органической химии*. Л.: Химия.

19. Mayers R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley&Sons, P. 23.
20. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова Э.Э. (2018). Нефтяные металлопорфирины – катализаторы селективного оксигенирования непредельных углеводородов. *Кинетика и катализ*, 1, 29–32. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10105>.
21. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Mangrich A. S., et al. (2001). Study of the Photodegradation of Oil by Electronic Paramagnetic Resonance, In: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química*, CD-R3 145–154. <http://www.uel.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/artigos/0011.pdf>.
22. Dechaine G.P., Cray M.R. (2010). Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy fuels*, 24, 2795–2808.
23. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Antunes V. (2003). Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 84(1), 105–112.
24. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Campos A. et al. (2006). EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International journal of Photoenergy*, 1, 1–6.
25. Поконова Ю.В., Полькин Г.Б., Олейник М.С. (1980). *Проблемы переработки тяжелых нефтей*. Алма-Ата: Наука .
26. Andersson P.O.D., Worden R.H., Hodgson D.M. et al. (2004). Provenance evolution and chemostratigraphy of a palaeozoic submarine fan-complex: tanqua karoo basin, South Africa. *Mar Petrol Geol.*, 21, 555–577. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.01.004>.
27. Kutcherov V.G. (2013). Hydrocarbons. Abiogenic deep origin of hydrocarbons and oil and gas deposits formation. *IntechOpen.*, <https://doi.org/10.5772/2722>.
28. Zheng Y, Zhou W, Meyers P.A. et al. (2007). Lipid biomarkers in the Zoigê- Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem.*, 38, 1927–1940.
29. Zumberge J.E. (1987). Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Org. Geochem.*, 11, 479–496.
30. Volkman J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9, 83–89.
31. López-Días V., Urbanczyk J., Blanco C.G., et al. (2013). Biomarkers as paleoclimat proxies in peatlands in coastal high plains in Austrias, N Spain. *Int.J Coal Geol.*, 116–117, 270–280.
32. Marynowsky L., Narkiewicz M., Grelowski C. (2000) . Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sediment Geol.*, 137, 187–212.
33. El Diasty WSh., El Beialy Y., Mahdi A.Q., et al. (2016). Geochemical characterization of source rocks and oils from northern Iraq: Insights from biomarker and stable carbon isotope investigations. *Mar. Pet. Geol.*, 207, 1140–1162. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.07.019>.
34. Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P. et al. 2011). Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Org. Geochem.*, 42, 1065–1107.
35. Höök M. , Bardi U., Feng L. et al. (2010). Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology*, 27(9), 1995–2004.
36. Юдович Я. Э., Кертис М. П. (1988) . *Геохимия чёрных сланцев*. Л.: Наука.
37. Onojake, M.C., Osuji, L.C., Oforika N.C. (2013). Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from Umutu/Bomu fields, south west Niger Delta, Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 217–224.

38. Исмаилова М.К. (2019). Радиолиз углеводородов сырой нефти. Материалы XIX Международной научно-практической конференции “*Advances in Science and Technology*”. М.: Актуальность. РФ. С. 23–24.
39. Hernández M.S., Silva P.J.(2020). Electron paramagnetic resonance study of the fractions and trapped compounds in asphaltenes of merey heavy crude oils and its vacuum residue. *Energy Fuels*, 34, 5641–5651 .
40. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. (2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. Proceedings of LXXI International conference “*NUCLEUS–2021*”. Saint Petersburg. P.167.
41. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. Proceedings of LXXII International Conference “*Nucleus- 2022*”. М.: Amirit Saratov. P. 298.
42. Ismayilova M.K., Mustafayev I.I., Nurmammadova F.N. (2022). Evidence of radiocatalytic action in generation of Gunashli petroleum. Proceedings of LXXII International Conference “*Nucleus - 2022*”. М.: Amirit Saratov. P.299.
43. Ismayilova, M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–481. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>

References:

1. Barenbaum, A.A. (2010). *Galactocentric paradigm in geology and astronomy*. М.: Book house “LIBROKOM”.
2. Barenbaum, A.A. (2014). Scientific revolution in the problem of the origin of oil and gas. New oil and gas paradigm. *Georesursi=Georesources*, 59(4), 3–9 (in Russ.).
3. Vernadsky, V.I. (2001) . *Chemical structure of the Earth's biosphere and its circling*. М.: Nauka (in Russ.).
4. Kalmytkov, St.N., Sapozhnikov V.V., Yu.A., & Golubov, B.N.(1999). Artificial radionuclides in oils from the underground nuclear test site (Perm’s region, Russia), *Czech. J. of Phys.* 49(1), 91–95.
5. Peter, J. M., Peltonen, P., Scott, S.D. et al. (1991) .On possible relationship between gas-hydrates and submarine groundwater. *Geology*, 19, 253–256.
6. Ferronsky, V.I., Polyakov, V.A. & Romanov, V.V. (1984). *Cosmogenic isotopes of the hydrosphere*. М.: Nauka (in Russ.) .
7. Glasby, G.P. Geoffrey, P. (2006). Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview, *Resource Geology*, 56(1), 83–96.
8. Ivanov K.S. (2018). About the possible maximum depth of oil deposits. *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo universiteta: nauchniy jurnal = News of the Ural State Mining University: scientific journal*. 52(4), 41–49 (in Russ.).
9. Kozhevnikova E.E. (2020). *Geology and geochemistry of oil and gas*. Perm.: Perm. Gos. nats. issled. univ-t. (in Russ.).
10. Huheey, J.E.(1983). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* .N.Y.: Harper Collins Publishers .
11. Gourier, D., Delpoux, O., Bonduelle, A. et al. (2010). EPR, ENDOR, and HYSCORE Study of the Structure and the Stability of Vanadyl-Porphyrin Complexes Encapsulated in Silica: Potential Paramagnetic Biomarkers for the Origin of Life. *J Phys Chem B*. 114(10), 3714–3725.
12. Zheng, F., Zhang, Y., Zhang, Y. et al. (2021). Aggregation of petroporphyrins and fragmentation of porphyrin ions: Characterized by TIMS-TOF MS and FT-ICR MS , *Fuel*, 289, 119889.
13. Makinen M.W., & Mustafi D. (1995). The vanadyl ion: molecular structure of coordinating ligands by electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance spectroscopy. *Met Ions Biol Syst.*, 3, 189–127.

14. Liu H., Mu J., Wang Z. et al. (2015). Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 29(8), 4803–4813. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00763>.
15. Tayeb, K., Delpoux, O., Barbier, J. et al. (2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, 29(7), 4608–4615.
16. Mamin G. V., Gafurov M. R., Yusupov R. V. et al. (2016). Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields. *Energy & Fuels*, 30(9), 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>.
17. Minikaeva, S.N., Yakubov, M.R., & Kharlampidi, Kh. E. (2010). Peculiarities of concentration and extraction of natural porphyrins from heavy oil resins and asphaltenes. *Vestnik Kazanskogo Texnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 9, 568–578(in Russ.).
18. Sverdlova O.V. (1985) *Electronic spectra in organic chemistry*. L.:Khimiya (in Russ.).
19. Mayers, R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley&Sons, P. 23.
20. Agaguseinova M.M., Amanullaeva G.I., & Bayramova E.E. (2018). Petroleum metalloporphyrins - catalysts for the selective oxygenation of unsaturated hydrocarbons. *Kinetika i kataliz = Kinetics and Catalysis*, 1, 29–32((in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10105>.
21. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Mangrich A. S., et al. (2001). Study of the Photodegradation of Oil by Electronic Paramagnetic Resonance, In: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química*, CD-R3 145-154. <http://www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/artigos/0011.pdf>.
22. Dechaine G.P., Cray M.R. (2010). Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy fuels*, 24, 2795-2808.
23. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Antunes V. (2003). Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 84(1), 105–112.
24. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Campos A. et al. (2006). EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International journal of Photoenergy*, 1, 1–6.
25. Pokonova, Yu.V., Polkin, G.B., & Oleinik, M.S. (1980). *Problems of processing heavy oils*. Alma-Ata: Nauka (in Russ.)
26. Andersson, P.O.D., Worden, R.H., Hodgson et al. (2004). Provenance evolution and chemostratigraphy of a palaeozoic submarine fan-complex: tanqua karoo basin, South Africa. *Mar Petrol Geol.*, 21:555–577. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.01.004>.
27. Kutcherov, V.G. (2013). Hydrocarbons. Abiogenic deep origin of hydrocarbons and oil and gas deposits formation. *IntechOpen.*, <https://doi.org/10.5772/2722>.
28. Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A. et al. (2007). Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem.*, 38:1927–1940.
29. Zumberge, J.E. (1987). Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Org. Geochem.*, 11:479–496.
30. Volkman, J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9:83–89.
31. López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., et al. (2013). Biomarkers as paleoclimat proxies in peatlands in coastal high plains in Austrias, N Spain. *Int.J Coal Geol.*, 116–117, 270–280.
32. Marynowsky, L., Narkiewicz, M., & Grelowski, C. (2000). Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sediment Geol.*, 137, 187–212.

33. El Diasty, WSh., El Beialy, Y., Mahdi, A.Q., et al. (2016). Geochemical characterization of source rocks and oils from northern Iraq: Insights from biomarker and stable carbon isotope investigations. *Mar. Pet. Geol.*, 207, 1140–1162. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.07.019>.
34. Andersson, R.A., Kuhry, P., Meyers, P. et al. (2011). Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Org. Geochem.*, 42, 1065–1107.
35. Höök, M., Bardi, U., Feng, L. et al. (2010). Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology*, 27(9), 1995–2004.
36. Yudivich, Ya.E., & Kertis, M. P. (1988). *Geochemistry of black shales*. L.: Nauka.
37. Onojake, M.C., Osuji, L.C., & Oforika N.C. (2013). Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from Umutu/Bomu fields, south west Niger Delta, Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 217–224.
38. Ismayilova M.K. (2019). Radiolysis of crude oil hydrocarbons. Proceedings of XIX International Scientific and Practical Conference “*Advances in Science and Technology*”. M.: Aktualnost. RF. P. 23–24.
39. Hernández, M.S., & Silva P.J. (2020). Electron paramagnetic resonance study of the fractions and trapped compounds in asphaltenes of merey heavy crude oils and its vacuum residue. *Energy Fuels*, 34, 5641–5651.
40. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., & Mammedov, S.G. (2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. *Proceedings of LXXI International conference “NUCLEUS–2021”*. Saint Petersburg, P.167.
41. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., Mammedov, S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus- 2022”*. M.: Amirit Saratov. P.298.
42. Ismayilova, M.K., Mustafayev, I.I., & Nurmammadova, F.N. (2022). Evidence of radiocatalytic action in generation of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus - 2022”*. M.: Amirit Saratov. P.299.
43. Ismayilova, M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–481. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>.



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23003

Новый экологически чистый способ получения различных кремнийорганических продуктов***М. К. Исмаилова¹✉, И. И. Мустафаев¹***¹Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Баку, Республика Азербайджан, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 04.08.2022 г.; после доработки: 12.10.2022 г.; принята в печать: 14.10.2022 г.

Аннотация – В статье предложен новый способ получения кремнийорганических продуктов в присутствии экологически чистой наноглины. Методом ИК - Фурье спектроскопии изучено радиационно-химическое превращение углеводородов сырой нефти в гетерогенной системе под действием γ -облучения при комнатной температуре. Абсолютно новыми являются результаты, свидетельствующие о том, что при радиоллизе нефти, с высоким содержанием ароматических углеводородов на поверхности наноструктурированного бентонита в области поглощенной дозы $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$ происходит образование различных кремнийорганических продуктов. Такие изменения свидетельствуют о вхождении углеводородов сырой нефти в межслоевое пространство и их взаимодействии с наночастицами бентонитовой глины. Получены гибридные наноструктуры, содержащие углеводороды нефти.

Ключевые слова: γ -облучение, наночастицы, радиоллиз, углеводороды, ИК-спектры

Materials with new functional properties

UDC 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23003

A new environmentally friendly method for obtaining various organosilicon products***Mehpara K. Ismayilova¹✉, and Islam I. Mustafayev¹***¹Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: August 4, 2022; Revised: October 12, 2022; Accepted: October 14, 2022

Abstract – The article proposes a new method for obtaining organosilicon products in the presence of environmentally friendly nanoclay. The radiation-chemical transformation of crude oil hydrocarbons in a heterogeneous system under the action of γ -irradiation at room temperature was studied by FT-IR spectroscopy. Completely new are the results indicating that during the radiolysis of oil with a high content of aromatic hydrocarbons on the surface of nanostructured bentonite in the region of the absorbed dose of $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ kGy}$, various organosilicon products are formed. Such changes indicate the entry of crude oil hydrocarbons into the interlayer space and their

interaction with bentonite clay nanoparticles. Hybrid nanostructures containing petroleum hydrocarbons have been obtained.

Keywords: γ -irradiation, nanoparticles, radiolysis, hydrocarbons, IR spectra

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов адсорбции и радиационно-химической трансформации углеводородов в гетерогенных системах наноглина-углеводороды сырой нефти представляет особый интерес в радиационно-гетерогенном катализе [1–6]. Большой интерес представляет исследование влияния роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии [1, 3, 4] при гамма облучении. Установление такой зависимости тем более важно, что в настоящее время еще не выработано определенной теории. В связи с этим фундаментальные исследования в данной области, по-прежнему, остаются актуальными и представляют, как научный, так и практический интерес. Известно, что адсорбция ионов на глинистых минералах контролируется различными механизмами, к которым относятся ионный обмен, электростатическое взаимодействие и процессы комплексообразования [3]. Для глинистых минералов характерна химическая сорбция, которую обычно связывают с предполагаемым наличием Al–OH групп на их поверхности [4].

Некоторые особенности взаимодействия и активация углеводородов сырой нефти на поверхности наноглины – бентонита рассмотрены в работах [1, 2]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе наноглина – углеводороды изучено недостаточно. Целью проведенного исследования является выявление роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза.

Современные высокочувствительные спектроскопические методы позволяют изучать спектрально-групповой состав и структуру нефти из различных источников. В настоящей работе представлены результаты исследований методом ИК-Фурье спектроскопический радиационно-химического превращения углеводородов нефти в присутствии нанобентонита при комнатной температуре в области поглощенной дозы $7 \leq D_\gamma \leq 259$ кГр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сырой нефти по 0,01 – 0,025 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30 при мощности дозы $dD_\gamma/dt=0,12$ Гр/с в вакууме. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре VARIAN 640–FTIR в диапазоне волновых чисел (4000 – 400 cm^{-1}). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работах [5, 6]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров. В качестве объектов исследования брали наноглину – бентонит из месторождения Алпоид, Азербайджан. Добываемые бентонитовые глины содержат более 85%

монтмориллонита (ММТ), который является одним из наиболее интересных представителей слоистых силикатов [7]. Особенностью структуры ММТ состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Ca})_{0,7}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ является то, что молекулы воды и органических веществ могут входить в межслоевое пространство, вызывая расширение решетки [8–10]. В работе [1] установлен размер кристаллитов бентонита (d) из Алпоидского месторождения. Он меняется в пределах $55 \leq d \leq 175 \text{ nm}$. Описанный выше бентонит использовался в качестве катализатора. Предварительно глина была высушена при комнатной температуре.

В качестве образцов сырой нефти использовалась сырая нефть из месторождения Гюнашли (платформа № 14), Азербайджан, содержащая около 20% ароматических углеводородов.

Образование газообразных продуктов разложения нефти – молекулярного водорода и углеводородов контролировали хроматографически. Анализ газов проводили на газоанализаторе Газохром-3101, а углеводородов – на хроматографе Цвет-102.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущих исследованиях был изучен радиолитиз Гюнашлинской нефти из платформы № 14 в области $0,72 \leq D_\gamma \leq 6,12 \text{ кГр}$ при комнатной температуре в присутствии бентонита и без него [11].

В настоящей работе определены значения выхода водорода с применением катализатора $G_{\text{кат.}}(\text{H}_2)$ и без катализатора $G(\text{H}_2)$ при комнатной температуре в области поглощенной дозы $7 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$ (таблица).

Таблица. Результаты газохроматографического исследования сырой нефти в области поглощенной дозы $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$

Table. Results of a gas chromatographic study of crude oil in the absorbed dose range $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ kGy}$

Образец №	Содержание, г		Доза облучения, кГр	Выход водорода, $N_i \cdot 10^{-16} \text{ молек./см}^3$	
	Сырая нефть	Наноглина		С катализатором	Без катализатора
1	2,0	-	57	-	29,04
2	2,0	-	129,6	-	93,32
3	2,0	-	259,2	-	103,75
4	2,0	0,02	57	37,04	-
5	2,0	0,02	129,6	68,64	-
6	2,0	0,02	259,2	135,12	-

Сравнение $G_{\text{кат.}}(\text{H}_2)$ и $G(\text{H}_2)$ в идентичных условиях свидетельствует о радиационно-каталитическом эффекте присутствия наноглины в процессе трансформации углеводородов нефти. В газовой фазе не обнаружено бензола. При облучении ароматических углеводородов в газовой фазе все первичные активные центры приводят к разложению бензола, а в жидкой фазе выход разложения весьма низкий [12, 13]. На основании результатов сравнительного

исследования широкого класса ароматических, алкилароматических соединений и углеводородов с конденсированными кольцами, авторы работы [14] пришли к выводу о том, что радиационная стабильность этих веществ связана с более высокой скоростью дезактивации возбужденных состояний, не приводящих к диссоциации.

С целью выявления взаимодействия между компонентами наноструктурированного катализатора – бентонитовой глины с углеводородами сырой нефти под воздействием γ -квантов проведены ИК-спектроскопические исследования продуктов радиационно-каталитической реакции.

Ниже приведены ИК-спектры поглощения образцов (рис. 1 – 4), которые значительно отличались друг от друга после облучения от 7 до 259 кГр. ИК-спектры образцов сырой нефти, облученные 57, 129,6 и 259,2 кГу представляют наибольший интерес.

В ИК-спектре (рис. 1) интенсивные полосы при 2923 и 2853 см^{-1} принадлежат антисимметричным $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ колебаниям метильных групп, а полоса поглощения при 1376 см^{-1} относится к деформационным колебаниям группы CH_3 , 1463 см^{-1} колебаниям метиленовых звеньев (CH_2). Поглощение в области 3163 см^{-1} , вероятно, принадлежит аренам. Это означает, что исходный продукт в основном состоит из алифатических и ароматических углеводородов.

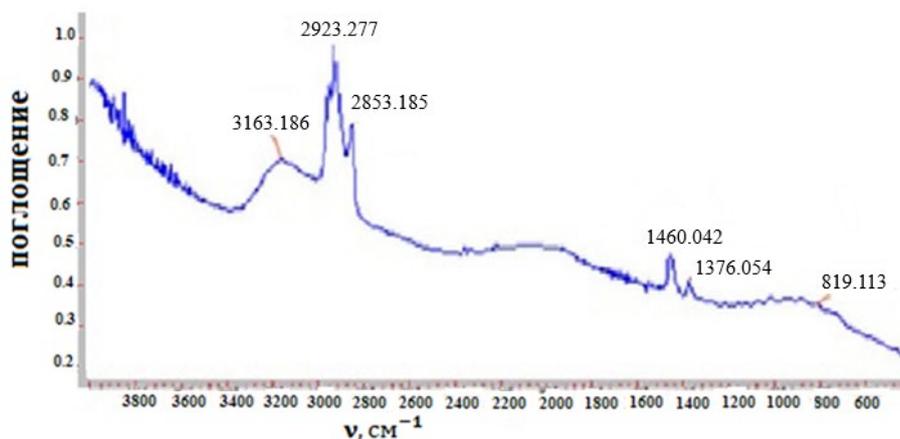


Рис.1. ИК-спектры сырой нефти.

Fig.1. IR spectra of crude oil.

На рисунках (2 – 4) наблюдаются изменения интенсивности и расщепление пиков функциональных групп сырой нефти, возникающее вследствие образования комплексных промежуточных продуктов катализатора с углеводородами. Резкое изменение в функциональных группах наблюдается на рисунке 3, где интенсивность метильных групп резко уменьшается, но интенсивность аренов увеличивается (ароматические углеводороды с сопряженными и конденсированными ядрами, например, дифенил, нафталин, антрацен, а также их производные). Были зарегистрированы полосы поглощения при 2100 – 2250 см^{-1} , 630 см^{-1} , 770 см^{-1} , 1250 см^{-1} , относящиеся к группам SiH_2 , SiH_3 , Si-H , R-Si-H_3 (силан), SiC , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, C-H [4, 5].

На основании приведенных результатов можно заключить, что гидроксильное в присутствии катализатора идет через образование идентичных промежуточных каталитически активных соединений, получающихся при расщеплении катализатором связи кремний – водород ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) [15–17].

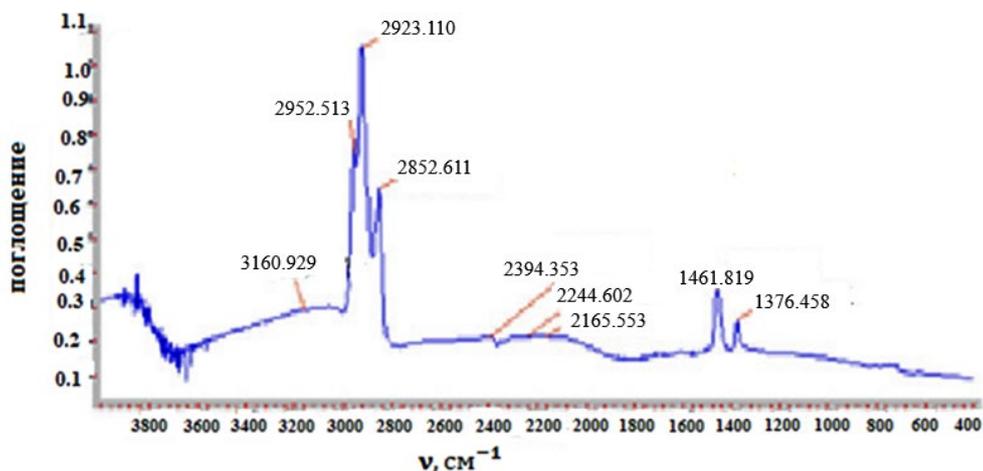


Рис.2. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 57 кГу в присутствии бентонита;
Fig.2. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 57 kGy in the presence of bentonite;

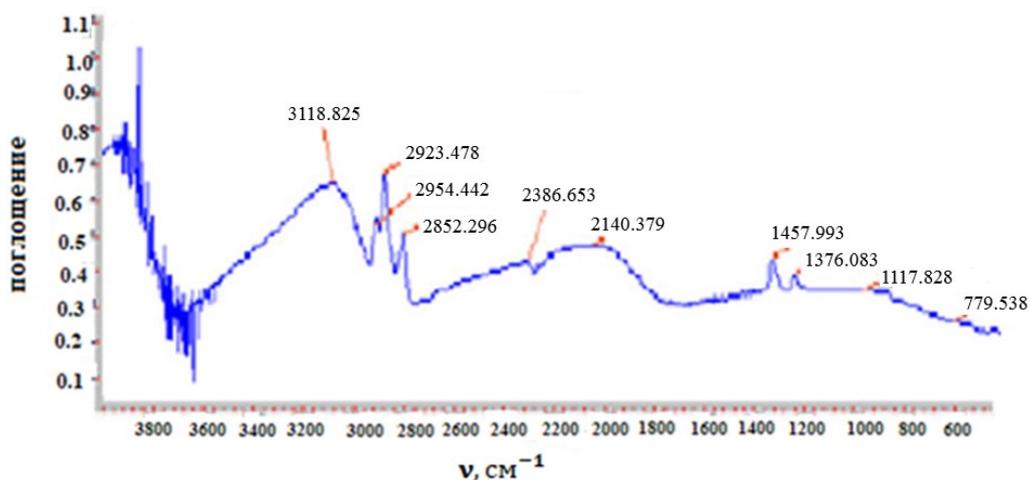


Рис.3. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 129,6 кГу в присутствии бентонита.
Fig.3. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 129.6 kGy in the presence of bentonite.

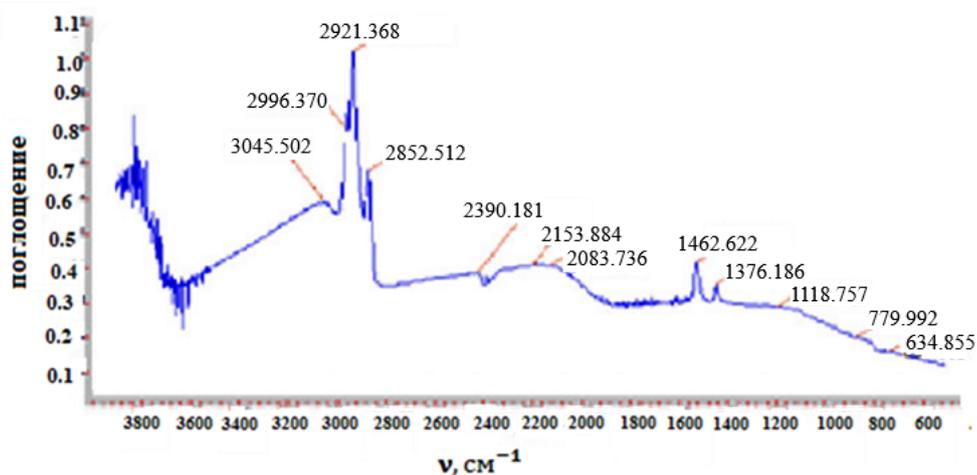
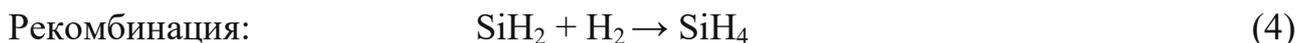
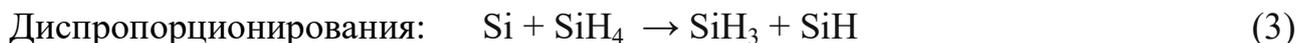


Рис. 4. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 259.2 кГу в присутствии бентонита.
Fig. 4. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 259.2 kGy in the presence of bentonite

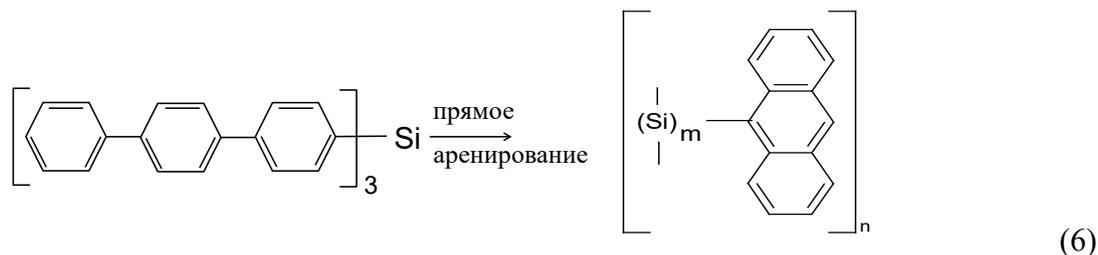
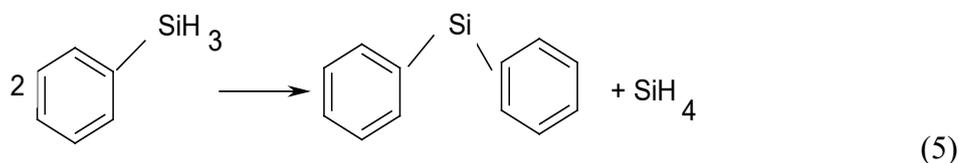
При достаточно высокой дозе (облучение γ -квантами и под воздействием катализатора) некоторые Si-H_x связи разрываются (процессы могут протекать по молекулярному, ионному или радикальному механизмам): $\text{Si-H} \rightarrow \text{Si}^\bullet + \text{H}^\bullet$.

Ниже представлены возможные реакции:

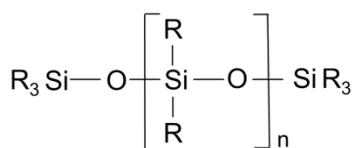


Впоследствии оборванные связи могут взаимодействовать с алкенами, имеющими концевые двойные связи и фенильными C_6H_5^+ ионами.

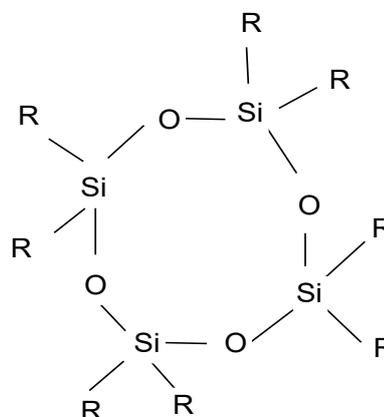
$\text{C}_6\text{H}_5^+\text{Si-H}_3$ способствует как мономер образованию органо-силиконового сополимера [18–23] и антрацена:



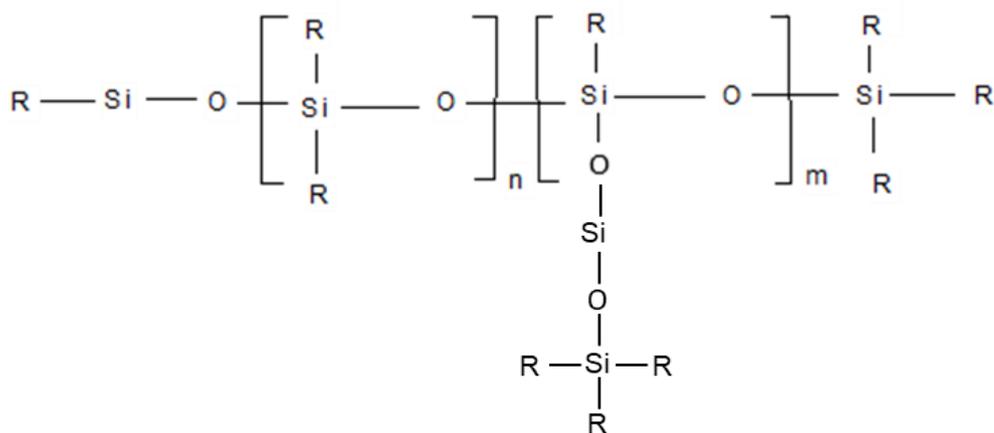
Полисилоксаны:



а) линейного строения



б) циклического строения



с) разветвленного строения

Промежуточные активные частицы разложения могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями и образовывать его гидриды, алкилы, органо-силиконовые сополимеры, фенил, дифенил, антрацениленсиланы и π -комплексы [21, 22]. Линеарно конденсированные ароматические углеводороды с тремя и более циклами (антрацен, тетрацен и т. д.) легко вступают в реакцию диенового синтеза подобно бутadiену и легко конденсируются при низких температурах (бензол > дифенил > тетрацен > антрацен > нафталин).

Изучение соединений такого типа важно, как для более детальной характеристики состава ароматических соединений нефти, так и для понимания процессов нефтеобразования в разных условиях.

На основе интерпретации ИК спектров и реакций формирования аренов, алифатических и нафтеновых углеводородов под влиянием гамма-облучения в присутствии наноструктурированных глин схематически представлено на рисунке 5.

Кроме вышеуказанных процессов при воздействии γ -квантов на наноструктурные глины контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторичных электронных излучений, которые ведут процесс радиолиза сырой нефти в наноразмерных объемах, где продукты радиолиза могут быть разделены контактирующими поверхностными состояниями.

ВЫВОДЫ

При радиационно-каталитических процессах радиолиза сырой нефти, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных центров поверхности бентонитовой наноглины для реализации радиационных процессов с участием вторичных электронных излучений от нанокатализаторов, могут достигать высоких выходов полициклических ароматических углеводородов и кремний органических структур.

Эффективность радиационно-химического разложения происходит за счёт ослабления связей O-Me в структуре слоев кристаллической решетки наноструктурированных глинистых минералов и увеличения обменной ёмкости глин под воздействием гамма-лучей.

Предложенный новый метод отличается своей экологичностью.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
2. Исмаилова М.К. (2019). Роль ионизирующих излучений и бентонита в формировании сырой нефти. *Материалы XX Международной научно-практической конференции "Eurasia Science"*. М.: Актуальность. РФ. С. 18–19.
3. Stathi P., Papadas I.T., Tselepidou A. et al. (2010). Heavy metal uptake by a high cation – exchange capacity montmorillonite: the role of permanent charge sites. *Global NEST Journal*, 12(3), 248–255.
4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. (1975). *Адсорбция на глинистых минералах*. Киев.: Наукова Думка.
5. Тарасевич Б.Н. (2012). *ИК спектры основных классов органических соединений*. М.: МГУ.
6. Сергиенко С.Р. (1964). *Высокомолекулярные соединения нефти*. М.: Химия.
7. Bergaya F., Theng B., & Lagaly G. (2013). *Handbook of Clay Science*. Second Edition. Amsterdam.: Elsevier. P. 1246.
8. Арипов Э.А. (1983). Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: ФАН.
9. Assifaoui A., Huault L., Maissiat C. et al. (2014). Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite). *RSC Adv.*, 4, 61096–61103.
10. Shibata M., Matsushima R., Tomita Y. et al. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 519–523.
11. Ismayilova M.K., Qasimov R.J., Bayramov M.A. et al. (2020). The effects of low-dose radiation on structural isomerization on Gunashli oil's hydrocarbons in presence of bentonite. *Journal of radiation researches*, 7(1), 57–63.
12. Holroyd R.A., & Capellos C. (1972). Yields and reactions of lowest excited triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphtalene. *J. Phys. Chem.*, 76, 2485–2491.
13. Holroyd R.A., Thleard L.M., & Peterson F.C. (1970). Excitation transfer in the pulse radiolysis of naphthalene and benzophenone solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 1895–1901.
14. Badjer B., & Brocklehurst B. (1968). Formation of dimer cations of aromatic hydrocarbons. *Nature*, 219–263
15. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашвили Л.М. (1979). Гидридное присоединение органогидросилоксанов к соединениям с кратной связью углерод–углерод. *Успехи химии*, 48(7), 1233–1255.
16. Chalk A.J., Harrod J.F. (1965). The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1), 16–21.
17. Gutierrez T.J. *Reactive and functional polymers*. (1971). Switzerland AG, Springer Nature, P. 375.
18. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. (1995). Полиорганополисилоксановые сополимеры (Обзор). *Высокомолек. соед. А.*, 37(3), 445–469.
19. Bellas V., Iatrou V., Hadjichristidis N. (2000). Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane model linear and mikroarm star co- and terpolymers of dimehylsiloxane with styrene and isoprene. *Macromolecules*, 33(19), 6993–6997.
20. Райгородский И.М. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2003.

21. Мукбаниани О.В., Самсония А.Ш., Карчхадзе М.Г. (1999). Блок-сополимеры с силарилен-силокси-дигидрофенантроновыми фрагментами в диметил-силоксановой цепи. *Пластические массы*, 2, 25.
22. Avgeropoulos A., Chan V., Lee V. Y. et al. (1998). Synthesis and Morphological Behavior of Silicon-Containing Triblock Copolymers for Nanostructure Applications. *Chem. Mater.*, 10(8), 2109–2115.
23. В.М. Копылов, А.Ф. Федотов, М.И. Школьник, И.М. Райгородский (1989). Исследование реакции перераспределения органодисилоксанов с различными заместителями у атома кремния. *Журн. общ. Химии*, 59(11), 2515–2520.

References:

1. Ismayilova, M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
2. Ismayilova, M.K. (2019). Role of ionizing radiation and bentonite in formation of crude oil. *Proceedings of XX International Scientific – Practical conference “EurasiaScience”*. M.: Actualnots. RF. P. 18–19 (in Russ).
3. Stathi, P., Papadas, I. T., Tselepidou, A. et al. (2010). Heavy metal uptake by a high cation – exchange capacity montmorillonite: the role of permanent charge sites. *Global NEST Journal*, 12(3), 248–255.
4. Tarasevich, U.I. & Ovcharenko, F.D. (1975). *Adsorption on clay minerals*. Kyiv.: Naukova Dumka (in Russ.).
5. Tarasevich, B.N. (2012). *IR spectra of the main class of organic compounds*. M.: M.S.U. (In Russ.)
6. Sergienko, S.R. (1964). *High –molecular compounds of oil*. M.: Chemistry (in Russ.).
7. Bergaya, F., Theng, B., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science*. Second Edition. Amsterdam.: Elsevier. P.1246.
8. Aripov, E.A. (1983). *Montmorillonite active centers and chemisorption*. Tashkent.: FAN (in Russ.)
9. Assifaoui, A., Huault, L., Maissiat, C. et al. (2014). Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite). *RSC Adv.*, 4, 61096–61103.
10. Shibata, M., Matsushima, R., Tomita, Y. et al. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 519–523.
11. Ismayilova, M.K., Qasimov, R.J., Bayramov, M.A., & Melikova, S.Z. (2020). The effects of low-dose radiation on structural isomerization on Gunashli oil’s hydrocarbons in presence of bentonite. *Journal of radiation researches*, 7(1), 57–63.
12. Holroyd, R.A. & Capellos, C. (1972). Yields and Reactions of lowest excited triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphtalene. *J. phys. chem.*, 76, 2485–2491.
13. Holroyd, R.A., Thleard, L.M., & Peterson, F.C. (1970). Excitation transfer in the pulse radiolysis of naphthalene and benzophenone solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 1895–1901.
14. Badjer, B. & Brocklehurst, B. (1968). *Formation of dimer cations of aromatic hydrocarbons*. Nature, 219, 263.
15. Andrianov, K.A., Soucek, I., & Khananashvili, L.M. (1979). Hydride addition of organohydrosiloxanes to compounds with multiple carbon-carbon bonds. *Russian Chemical Reviews*, 48(7), 1233–1255.
16. Chalk, A.J. & Harrod, J.F. (1965). The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1), 16–21.
17. Gutierrez, T.J. (1971) *Reactive and functional polymers*. Switzerland AG, Springer Nature, P.375.
18. Raigorodskiy, I.M., Rabkin, V.S., & Kireyev, V.V. (1995). Polyorgano-polysiloxane copolymers. (Review). *Polymer Science A.*, 37(3), 445–469.

19. Bellas, V., Iatrou, B., & Hadjichristidis, N. (2000). Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane model linear and miktoarm star co- and terpolymers of dimethylsiloxane with styrene and isoprene. *Macromolecules*, 33(19), 6993–6997.
20. Raigorodskiy, I.M. (2003). *Siloxane-containing polycondensation block copolymers with silicon-carbon bonding between blocks* (Doct. habil. dissertation), Moscow: Russian Chemical Technical University named after D.I. Mendeleev. (in Russ.).
21. Mukbaniani, O.B., Samsonia, A.Sh., Karchhadze, M.G. (1999). Block copolymers with silarilene-siloxy-dihydrophenanthrene fragments in the dimethyl-siloxane chain. *Plasticheskie Massy*, 2, 25 (in Russ.).
22. Avgeropoulos A., Chan V., Lee V. Y. et al. (1998). Synthesis and Morphological Behavior of Silicon-Containing Triblock Copolymers for Nanostructure Applications. *Chem. Mater.*, 10(8), 2109–2115.
23. Kopylov, V.M., Fedotov, A.F., Shkolnik, M.I. et al. (1988). Study of the hydrolysis of organic and organosilicon bischloroformates in heterophase systems. *Russian Journal of general chemistry*, 59(12), 2515–2520



УДК 541.64:542.943

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23004

Влияние процесса термоокисления на кристаллическую фазу полипропилена в композициях с одностенными углеродными нанотрубками

О. М. Палазник¹, П. М. Недорезова¹✉, В. Г. Крашенинников¹, Д. П. Шашкин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г.; после доработки: 03.11.2022 г.; принята в печать: 08.11.2022 г.

Аннотация – Проведено исследование процесса окисления полипропилена (ПП) в композициях с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Синтез композиций проводили в присутствии гомогенного металлоценового катализатора *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂ в массе пропилен. В качестве активатора использовался метилалюмоксан. Методом ДСК показано, что введение ОУНТ в полимерную матрицу увеличивает ее термоокислительную стабильность и существенно влияет на характер изменений в кристаллической фазе в ходе окисления. Установлено, что полимер в композите в процессе окисления является более однородным, по сравнению с ПП, не содержащим ОУНТ, на что указывает узкий пик плавления, характеризующийся более высоким значением температуры плавления.

Ключевые слова: полипропилен, одностенные углеродные нанотрубки, полимеризация, термоокисление, температура плавления, степень кристалличности.

Materials with new functional properties

UDC 541.64:542.943

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23004

Effect of thermal oxidation on the crystalline phase of polypropylene in composites with single-walled carbon nanotubes

Olga M. Palaznik¹, Polina M. Nedorezova¹✉, Vadim G. Krasheninnikov¹, and Dmitry P. Shashkin¹

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

Received: October 1, 2022; Revised: November 3, 2022; Accepted: November 8, 2022

Abstract – The oxidation of polypropylene (PP) in composites with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) has been studied. Composites were prepared in bulk propylene using a homogeneous catalytic system *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂ activated with methylalumoxane. It

has been shown by DSC that the introduction of SWCNTs into the polymer matrix increases the thermal-oxidative stability and significantly affects the nature of the change in the crystalline phase during oxidation. It is shown that the polymer in the composite during oxidation is more homogeneous than pure PP, as indicated by a narrow melting peak characterized by a higher melting temperature.

Keywords: polypropylene, single-walled carbon nanotubes, polymerization, thermal oxidation, melting temperature, degree of crystallinity.

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для улучшения электрофизических, барьерных, трибологических характеристик и повышения термостойкости.

Основным недостатком полимеров является их способность к окислению под действием кислорода воздуха, что приводит к их деструкции. Известно, что различные формы углерода замедляют окисление полимера [1–3], что объясняют обрывом кинетических цепей на их поверхности [4, 5]. Основными факторами, определяющими эффективность ингибирования, являются: высокая удельная поверхность наполнителя, равномерность его распределения по объему и характер взаимодействия с полимером [6].

Вероятными причинами ингибирующего действия углеродных частиц может быть возможность адсорбции радикалов полимера на поверхности углеродов, что снижает их эффективность в продолжении цепи окисления, но не влияет на их гибель [7, 8]. Наночастицы графита могут вступать в реакцию с пероксильными радикалами полипропилена (ПП) в дефектных местах на поверхности. Возможна также гибель радикалов по реакции с двойными связями или примесями на поверхности углеродного наполнителя. По этому механизму, как было показано ранее, фуллерены замедляют окисление ПП, присоединяя по двойным связям пероксильные радикалы [9]. В работах [10, 11] говорится о том, что акцепторные свойства углеродных наполнителей облегчают их взаимодействие с пероксильными радикалами, образующимися при окислении ПП. В ряде работ полагают, что защитное действие графитоподобных частиц может быть связано с барьерными свойствами нанонаполнителя [12].

Развитие метода полимеризационного наполнения позволило получить большой ряд композиций на основе ПП и углеродных наполнителей различного типа [13, 14]. Этот метод обеспечивает получение композитов любого состава с равномерным распределением наполнителя по объему [15, 16]. Показано, что композиты изотактического ПП с графитом, графеновыми нанопластинами и фуллереном, полученные *in situ* полимеризацией, демонстрируют заметное повышение термоокислительной стабильности [17–21].

Целью работы являлось исследование влияния углеродного нанонаполнителя (одностенные углеродные нанотрубки) на процесс термоокисления ПП в зависимости от состояния полимерной матрицы.

Состояние матрицы (полукристаллическое или полностью аморфное) зависит от способа термической подготовки образцов композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы композиты, синтезированные на металлоценовом катализаторе. Метод синтеза подробно изложен в [22].

ПП, синтезированный, как описано в [22], характеризуется молекулярной массой 650000 – 700000 г/моль, молекулярно-массовым распределением около 2, степенью изотактичности около 90%.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на термоанализаторе TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в динамических условиях до 900°C при скорости нагрева 10°C/мин на воздухе или в аргоне.

Теплофизические характеристики образцов полимеров и композитов (температура и теплота плавления, температура кристаллизации) определяли на калориметре ДСК – 204 F1 фирмы Netzsch (Германия). Измерения проводили в атмосфере аргона, в режиме нагрев–охлаждение–нагрев при скоростях 10°C/мин. Кристалличность (К) определяли согласно [23] по формуле $K(\%) = (\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H^{\circ}_{\text{пл}}) \times 100\%$, где $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота второго плавления. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% принимали равной $\Delta H^{\circ}_{\text{пл}} = 165 \pm 18$ Дж/г.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) пленок ПП и композитов ПП с ОУНТ проводили на дифрактометре Дрон-2 при скорости сканирования 1 град/мин. Степень кристалличности образцов (χ) находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллических компонент к общей интенсивности. Относительное количество α - и γ -модификаций ПП (C_{α} и C_{γ}) рассчитывали по соотношению интенсивностей рефлексов (130) α и (117) γ при $2\theta = 18,6^{\circ}$ и $20,1^{\circ}$ соответственно, которые являются характеристическими для α - и γ -фаз: $C_{\alpha} = N_{\alpha} / (N_{\alpha} + N_{\gamma})$ (остальные рефлексы этих фаз практически совпадают) [24, 25]. Содержание кристаллических фаз в полимере находили из произведения относительного количества фазы на степень кристалличности χ .

Окисление проводили в изотермических условиях при температуре 140°C в рабочей камере калориметра в токе воздуха 50 мл/мин. До рабочей температуры доводили двумя способами: при первом способе образец нагревали от комнатной температуры до 140°C, для краткости этот способ назовем «снизу». При втором способе образец нагревали выше температуры плавления и затем охлаждали до 140°C, при этой температуре кристаллизация ПП еще не происходит, нагрев и охлаждение проводили также в токе аргона. Этот способ для краткости назовем «сверху». Непрерывная регистрация нагрева и охлаждения позволяла контролировать процессы плавления и кристаллизации. Измерение количества кристаллической фазы (КФ) проводили, не вынимая образец из рабочей камеры калориметра стандартным методом ДСК в токе аргона при скорости нагрев/охлаждение 10°C/мин.

Методика исследования полученных композитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изложена в [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов композитов

В таблице 1 представлены теплофизические характеристики композитов, исследованных в данной работе.

Таблица 1. Теплофизические характеристики нанокompозитов по данным работы [22]

Table 1. Thermophysical characteristics of nanocomposites according to [22]

№ образца	Содержание наполнителя, % масс.	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г ПП}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	К, %	$T_{мах}, ^\circ\text{C}$ (воздух)	$T_{мах}, ^\circ\text{C}$ (аргон)
1	0	160,2	99,0	124,0	60	337,0	469,0
2	1,2	163,0	106,0	131,4	64	376,9	478,9
3	2,56	164,9	103,1	133,1	62	361,9	485,5
4	8,02	161,1	80,6	134,2	50	283,7	490,4

Примечание: $T_{кр}$ – температура кристаллизации; К – степень кристалличности; $T_{мах}$ – температура максимальной скорости потери массы в атмосфере аргона и на воздухе

Как видно из таблицы 1, ПП, синтезированный на поверхности наполнителей, характеризуется высокой температурой плавления 161,1 – 164,9 $^\circ\text{C}$, достаточно высокой степенью кристалличности, повышенной $T_{кр}$ по сравнению с чистым (ненаполненным ОУНТ) ПП. Увеличение $T_{кр}$ говорит о том, что частицы наполнителя являются нуклеаторами при кристаллизации полимера на его поверхности.

Характер распределения наполнителя в нанокompозитах был исследован методом ПЭМ ультратонких срезов пленок композитов. На рисунке 1 представлена ПЭМ-микрофотография нанокompозита ПП/ОУНТ 1,2% масс.

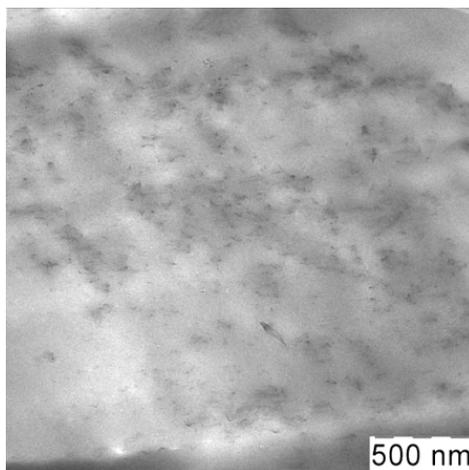


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии нанокompозита ИПП/ОУНТ 1,2% масс..

Fig. 1. TEM micrographs of the mcIPP/SWNT nanocomposite 1.2% wt.

Из рисунка видно, что распределение нанонаполнителя в полимерной матрице достаточно однородное.

На основании данных ТГА по $T_{мах}$ исследованных образцов композитов, можно отметить, что при малом содержании наполнителей (до 2,56% масс.), отмечается рост $T_{мах}$ как при проведении анализа на воздухе, так и в инертной

атмосфере. Это свидетельствует об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов на основе использованного нанонаполнителя. При проведении ТГА на воздухе увеличение содержания ОУНТ до 8% масс. (образец № 4, таблица 1) приводит к уменьшению значений температур T_{\max} . Величина T_{\max} становится даже ниже соответствующего значения для чистого ПП. Из таблицы 1 видно, что в атмосфере аргона температуры разложения ПП и композитов значительно выше, чем на воздухе, и зависят от содержания ОУНТ. Полученные данные указывают на то, что основной вклад в разложение ПП вносят термоокислительные процессы.

Окисление ПП в композитах ПП/ОУНТ

Для большинства полимеров температура плавления и температура кристаллизации отличается. В случае ПП отличие между температурами плавления и кристаллизации составляет примерно 35 градусов (рис. 2).

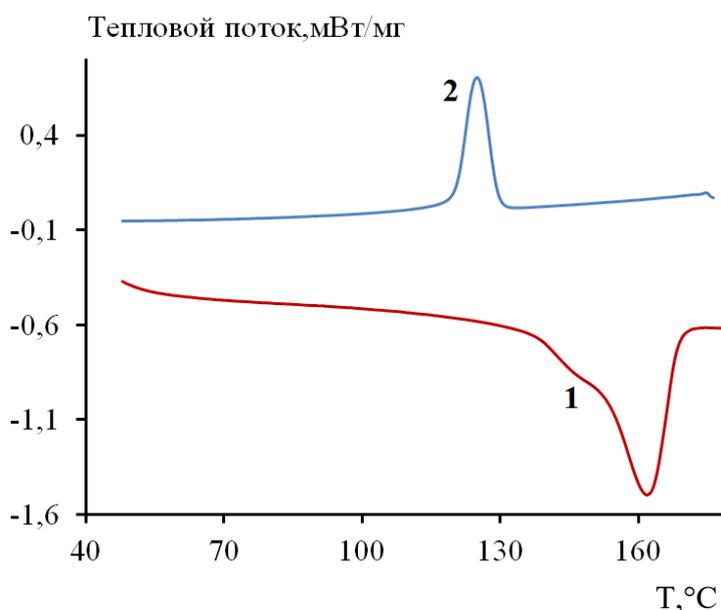


Рис. 2. Термограммы плавления (1) и кристаллизации ПП (2).

Fig. 2. Thermograms of melting (1) and crystallization of PP (2).

Это явление предоставило интересную возможность исследовать окисление ПП и композиций ПП/ОУНТ при одной температуре, в нашем случае при 140°C, но в разных состояниях полимерной матрицы: полукристаллическом или полностью аморфном в зависимости от способа достижения температуры – «снизу» или «сверху».

При способе «снизу» ПП находится в полукристаллическом состоянии, так как температура еще не достигла $T_{\text{пл}}$. При способе «сверху» охлаждение образца останавливается до начала кристаллизации, и образец находится в аморфном состоянии.

На рисунке 3 представлены термограммы плавления, характеризующие изменение кристаллической фазы (КФ) при окислении исходного ПП током воздуха снизу (а) и сверху (б).

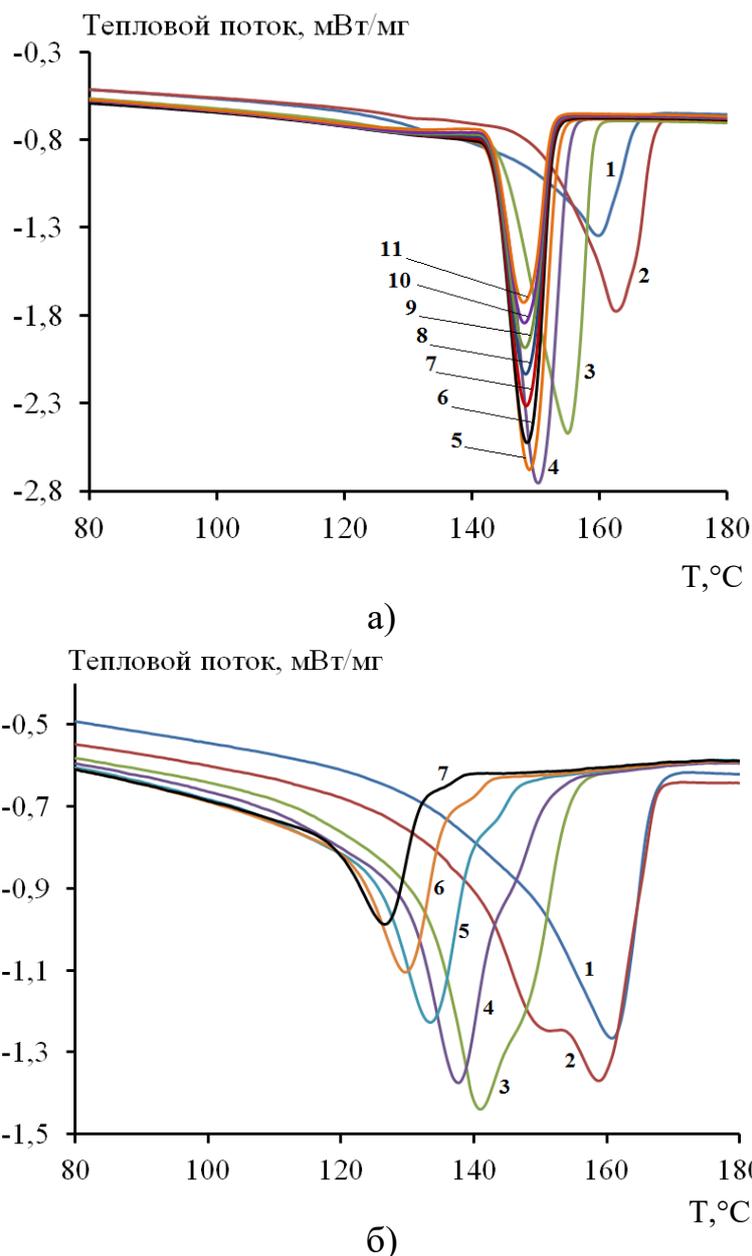


Рис. 3. Термограммы плавления ПП при окислении воздухом при температуре 140°C: а – «снизу», б – «сверху». 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7 ч, 9 – через 8 ч, 10 – через 9 ч, 11 – через 10 ч.

Fig. 3. Thermograms of PP melting during oxidation with air at a temperature of 140°C: a – «from below», b – «from above». 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h, 10 – after 9 h, 11 – after 10 h.

Видно, что окисление уже при первом измерении в обоих случаях приводит к увеличению количества КФ. Объяснить это можно тем, что часть регулярных цепей (например, проходные цепи полимера) не смогла достроить кристалл и находится в напряженном состоянии. Именно эти цепи будут рваться в первую очередь, и после обрыва достраивать этот кристалл.

В случае «снизу» распределение кристаллов ПП по размерам становится более однородным на что указывает узкий пик плавления, положение которого

в процессе окисления меняется мало, при этом в течении нескольких часов наблюдается рост кристалличности. В случае «сверху» рост кристалличности быстро прекращается, наблюдается широкий пик плавления и последовательное уменьшение количества КФ.

Изменение относительного содержания КФ в обоих случаях показано на рисунке 4.

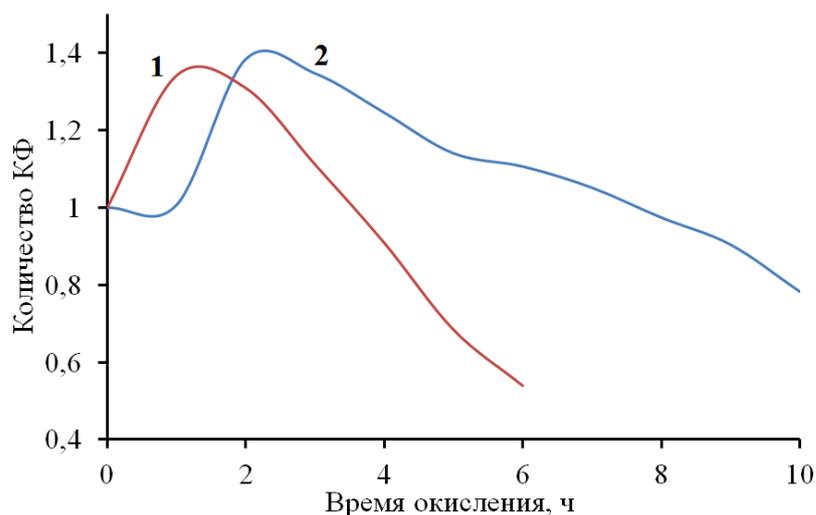
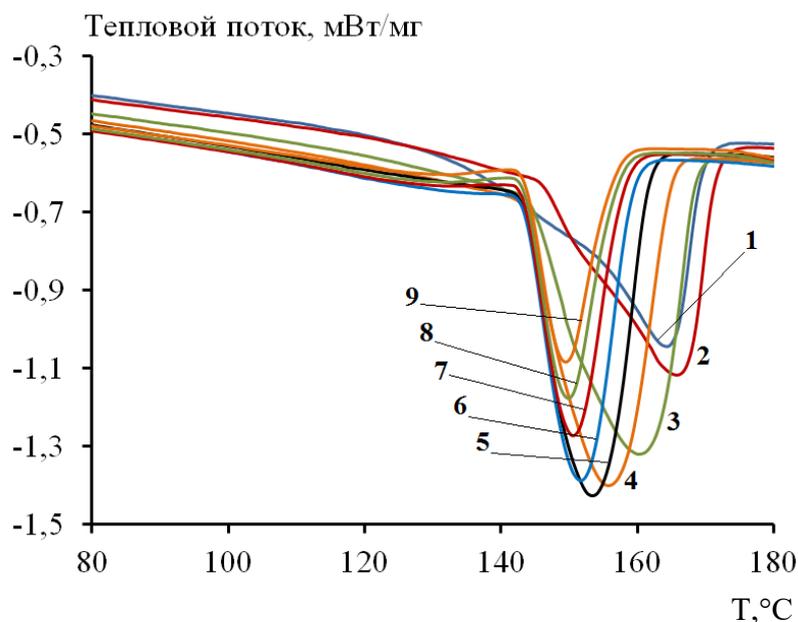


Рис. 4. Изменение относительного количества КФ от времени окисления ПП током воздуха при температуре 140°C. Окисление: 1 – «сверху», 2 – «снизу».

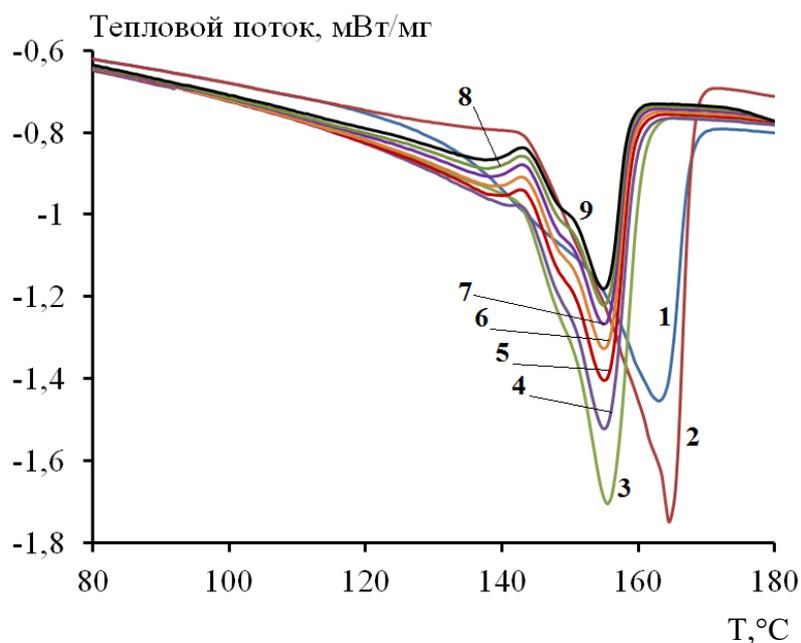
Fig. 4. Change in the relative amount of the crystalline phase as a function of the time of PP oxidation by air flow at a temperature of 140°C. Oxidation: 1 – «from above», 2 – «from below».

Анализ данных, приведенных на рисунке 4, показывает, что скорость изменения количества КФ в случае «сверху» примерно в 2 раза выше, чем в случае «снизу». Если в случае «сверху» через 6 ч окисления относительное содержание КФ составляет величину 0,55, то в случае «снизу» через 5 ч окисления относительное содержание КФ в 2 раза больше и составляет величину 1,1 (рис. 4). Этот факт имеет простое объяснение. Окисление происходит в основном в аморфной области полимера. При кристалличности исходного ПП примерно 50%, доля аморфной части в случае «снизу» примерно в 2 раза меньше, чем в случае «сверху». Соответственно и диффузия кислорода в ПП и окисление ПП происходит в два раза быстрее при окислении «сверху».

На рисунках 5 и 6 показано изменение термограмм плавления для образцов композитов ПП с углеродным наполнителем ОУНТ 2,56 и 8% масс. соответственно, а на рисунке 7 – изменение относительного содержания КФ при окислении при температуре 140°C «снизу» (а) и «сверху» (б).



а)



б)

Рис. 5. Термограммы плавления композита ПП/ОУНТ (2,56 масс. %) при окислении воздухом при температуре 140°C: а – «снизу», б – «сверху».

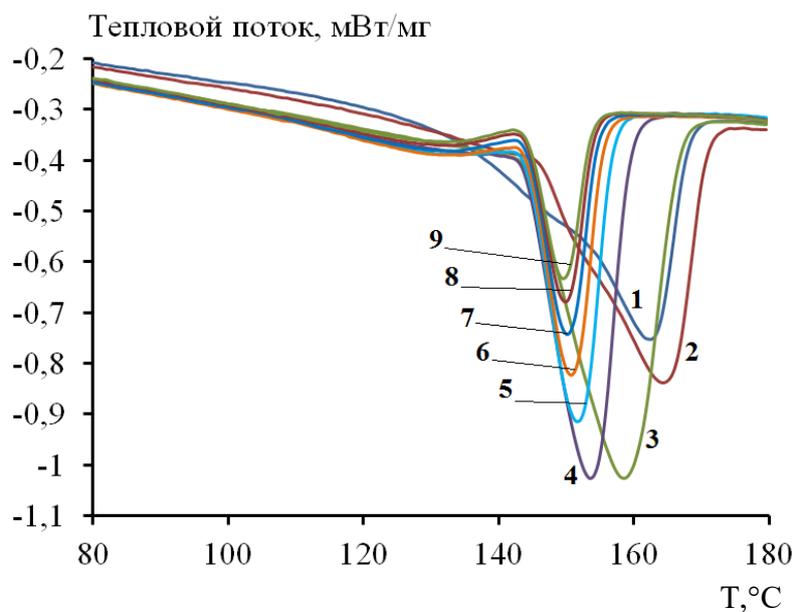
а: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 3 ч, 4 – через 5 ч, 5 – через 7 ч, 6 – через 9 ч, 7 – через 11 ч, 8 – через 13ч, 9 – через 15ч;

б: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7ч, 9 – через 8ч.

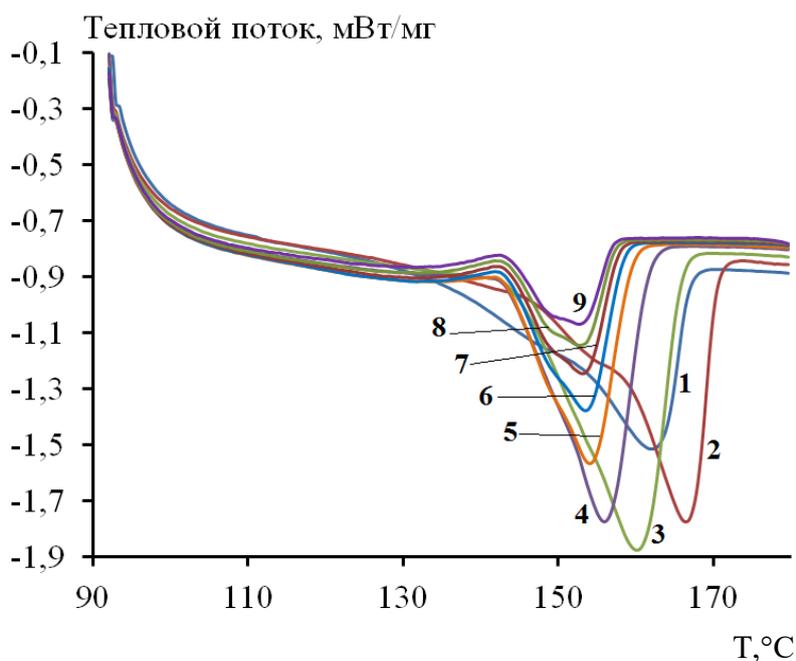
Fig. 5. Thermograms of melting of the PP/SWNT composite (2.56 wt. %) during air oxidation at a temperature of 140°C: а – «from below», б – «from above».

а: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 3 h, 4 – after 5 h, 5 – after 7 h, 6 – after 9 h, 7 – after 11 h, 8 – after 13 h, 9 – after 15 h, 10 – after 17 h, 11 – after 19 h;

б: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h.



а)



б)

Рис. 6. Термограммы плавления композита ПП/ОУНТ (8 масс. %) при окислении воздухом при температуре 140°C: а – «снизу», б – «сверху».

а: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 3 ч, 4 – через 5 ч, 5 – через 7 ч, 6 – через 9 ч, 7 – через 11 ч, 8 – через 13ч, 9 – через 15ч;

б: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7ч, 9 – через 8ч.

Fig. 6. Thermograms of melting of the PP/SWNT composite (8 wt. %) during air oxidation at a temperature of 140°C: а – «from below», б – «from above».

а: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 3 h, 4 – after 5 h, 5 – after 7 h, 6 – after 9 h, 7 – after 11 h, 8 – after 13 h, 9 – after 15 h;

б: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h.

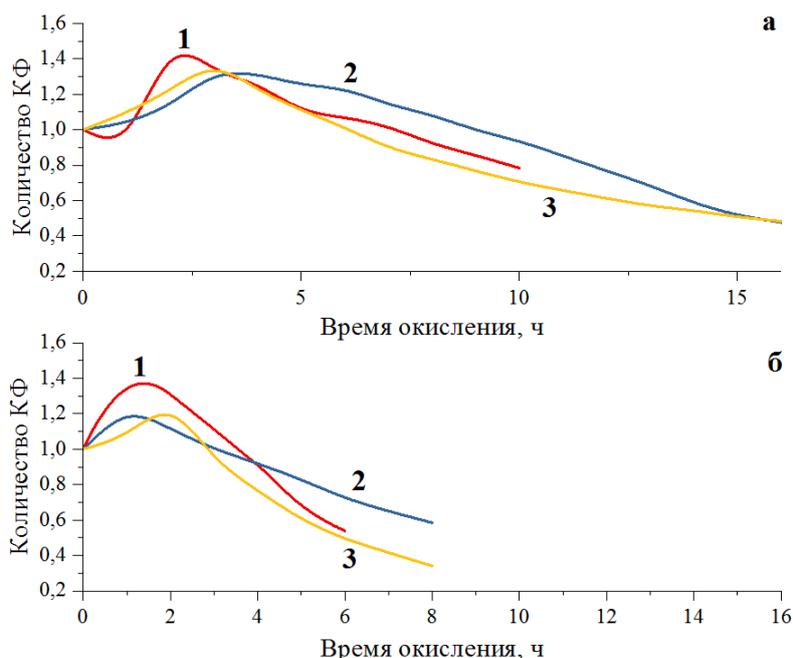


Рис. 7. Изменение относительного количества КФ ПП и композитов с ОУНТ от времени окисления на воздухе в зависимости от способа подготовки образцов: а – «снизу», б – «сверху»; 1 – окисление ПП, 2 – ИПП/ОУНТ (2,56 масс. %), 3 – ИПП/ОУНТ (8 масс. %).

Fig. 7. Change in the relative amount of the crystalline phase of PP and composites with SWNTs on the time of oxidation in air, depending on the method of sample preparation: а – «from below», б – «from above»; 1 – PP oxidation, 2 – IPP/SWNT (2.56 wt. %), 3 – IPP/SWNT (8 wt. %).

Из полученных данных видно, что наблюдается заметное увеличение содержания КФ полипропилена в начале окисления. В дальнейшем относительное содержание КФ при окислении «сверху» (то есть при окислении ПП, находящегося в аморфном состоянии) уменьшается в большей степени, чем при окислении «снизу». Известно, что надмолекулярная структура ПП определяет характер окисления ПП. Хотя кристаллы ПП проницаемы для кислорода, растворимость его в них намного меньше, поэтому окислительные процессы в основном происходят в аморфной фазе [26–28].

Можно отметить, что заметное увеличение относительного содержания КФ в первый час окисления наблюдается во всех случаях и особенно значительно для чистого ПП. Для композита с небольшим содержанием ОУНТ (2,56% масс.), можно увидеть более медленное изменение кристалличности ПП по сравнению с чистым ПП. Это указывает на ингибирование термоокисления ПП малыми добавками углеродного наполнителя. Интересно, что для композита с 8% масс. ОУНТ наблюдается более резкое уменьшение кристалличности полимера по сравнению с композитом с меньшим содержанием ОУНТ, что указывает на ускорение процессов термоокисления ПП при более высоких содержаниях наполнителя.

На рисунке 8 представлены данные по изменению $T_{пл}$ полипропилена в композитах при окислении образцов с различными способами подготовки.

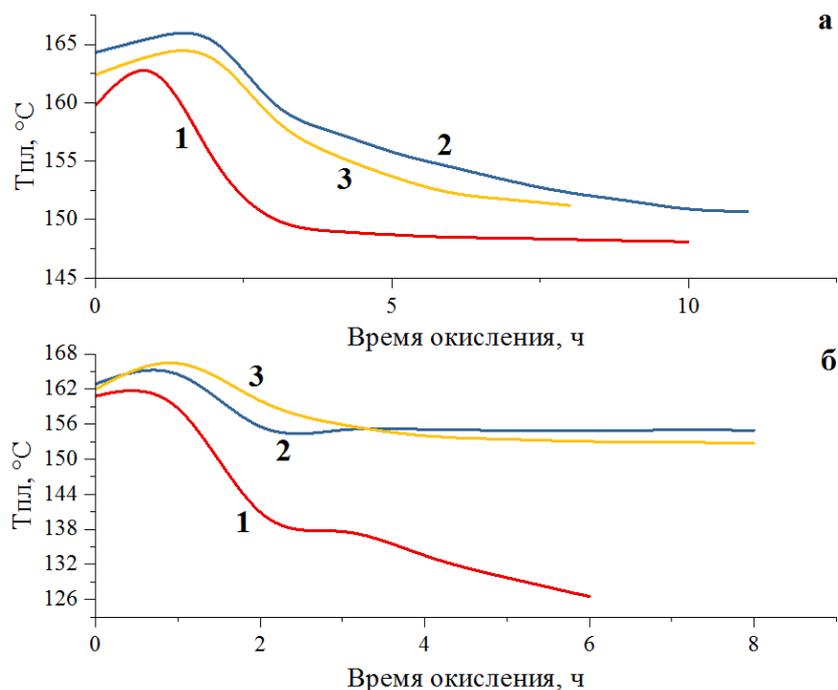


Рис. 8. Зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) ПП и композитов с ОУНТ от времени окисления при окислении образцов на воздухе в зависимости от способа подготовки образцов: а – «снизу», б – «сверху»; 1 – окисление ПП, 2 – ИПП/ОУНТ (2,56 масс. %), 3 – ИПП/ОУНТ (8 масс. %).

Fig. 8. Dependence of the melting point (T_m) of PP and composites with SWCNTs on the oxidation time during the oxidation of the sample for color, depending on the good quality of the samples: a – «from below», b – «from above»; 1 – PP oxidation, 2 – IPP/SWCNT (2.56 wt. %), 3 – IPP/SWCNT (8 wt. %).

Как видно из рисунка 8(а) при окислении ПП «снизу», $T_{пл}$ сначала немного увеличивается до 163°C , затем уменьшается до 150°C , после чего практически не меняется. В то время как при окислении «сверху» наблюдается постоянное уменьшение $T_{пл}$ ПП и через 6 ч после начала эксперимента значение $T_{пл}$ составляет $126,5^{\circ}\text{C}$ (рисунок 8, б). Уменьшение $T_{пл}$ ПП может быть связано как с уменьшением размера кристаллитов ПП, так и с появлением в процессе окисления в полимерной цепи различных структурных ошибок. В то же время $T_{пл}$ кристаллов ПП в композитах после окисления, независимо от режима подготовки образцов, сначала немного увеличивается в течение 1 ч, потом уменьшается до некоторого постоянного значения и больше практически не меняется, в отличие от того, что наблюдается в чистом полимере. $T_{пл}$ за все время окисления в композитах изменяется от $165 - 166$ до 153°C .

Термоокисление КФ в композитах ПП/ОУНТ протекает намного медленнее, чем в КФ чистого ПП, по-видимому, как за счет барьерных свойств наполнителя, его акцепторных свойств по отношению к макрорадикалам, так и за счет образования более совершенной структуры КФ полимера. Появление более организованных структур полимерной матрицы в присутствии наполнителя, тормозит диффузию кислорода в полимер и препятствует его окислению.

Для изучения изменения кристалличности образцов ПП и его композитов с ОУНТ, подготовленных в режиме «снизу», методом РСА были исследованы пленки полимера и его композиций. На рисунке 9 представлены кривые РСА исходных не окисленных ПП и композита ПП с ОУНТ (2,56% масс.).

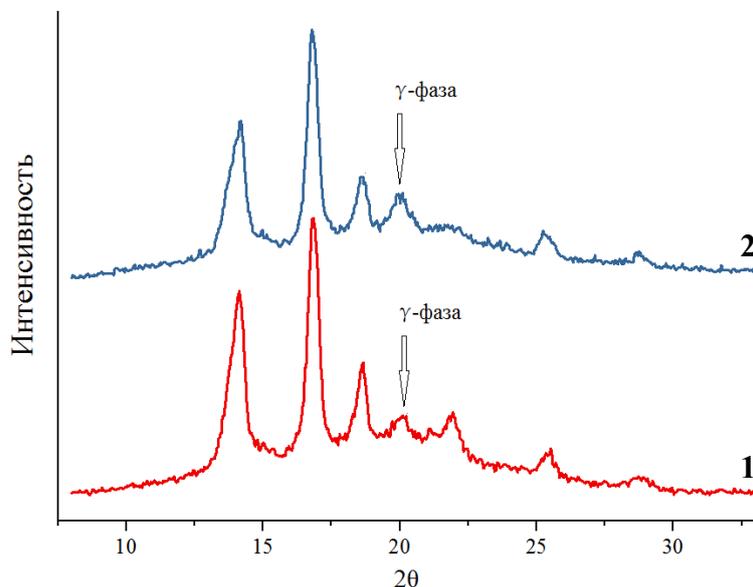


Рис. 9. Кривые РСА пленок: 1 – ПП и 2 – композита ПП/ОУНТ (2,56% масс.).

Fig. 9. Curves of X-ray diffraction analysis of films: 1 – PP and 2 – PP/SWNT composite (2.56% wt.).

В пленках полимера и композита при $2\theta = 21^\circ$ можно увидеть наличие γ -фазы ПП. Можно заметить, что в композите этот рефлекс заметно выше. В композите также практически отсутствует рефлекс при $2\theta = 23^\circ$, что вероятно обусловлено более дефектной и менее упорядоченной кристаллической структурой полимерной матрицы.

В таблице 2 представлены данные о степени кристалличности (χ) и содержании α - и γ -фаз ПП в исследуемых материалах.

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа пленок ПП и композитов с ОУНТ

Table 2. Data of X-ray diffraction analysis of PP films and composites with SWCNTs

Образец	Время окисления, ч	χ , %	Относительное содержание кристаллических фаз, %		Содержание кристаллической фазы в полимере, %	
			α -фаза	γ -фаза	α -фаза	γ -фаза
ПП	0	56	67,4	33,6	37,7	18,8
	1	54	63,8	36,2	34,5	19,5
	3	64	62,7	37,3	40,1	23,9
ПП/ОУНТ (2,56 масс. %)	0	60	54,8	45,2	32,9	27,1
	1	59	54,1	44,9	31,9	26,5
	3	65	56,5	43,5	36,7	28,3
ПП/ОУНТ (8 масс. %)	0	58	56,2	43,8	32,6	25,4
	1	58	51,8	48,2	30,0	28,0
	3	63	59,7	40,3	37,6	25,4

Можно увидеть, что степень кристалличности ПП в композитах (58 – 60%) выше, чем у чистого полимера (56%). В полимерной матрице наблюдается достаточно высокое содержание γ -фазы ПП, содержание которой в композитах выше, чем у чистого ПП и соответственно содержание более совершенной α -фазы меньше. В процессе окисления чистого ПП наблюдается более резкое увеличение степени кристалличности, в отличие от композитов, что соответствует данным ДСК (рисунок 7, а). С ростом глубины окисления (до 3 ч) наблюдается рост содержания γ -фазы. По всей вероятности, это является следствием разрыва длинных изотактических последовательностей, образуящиеся короткие изотактические цепи предпочтительно кристаллизуются в γ -фазу ПП [29, 30].

В композитах, где изначально больше γ -фазы ПП и кристаллы более дефектные, ее содержание в процессе окисления практически не меняется. В то же время в композитах наблюдается увеличение содержания α -фазы ПП, что коррелирует с данными ДСК, указывающими на образование более совершенной структуры полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно полагать, что ОУНТ ингибируют процессы термической и термоокислительной деструкции ПП, прежде всего в его аморфной области, в которой в основном сосредоточен наполнитель.

Полимер в композите в процессе окисления характеризуется более совершенной структурой, по сравнению с чистым ПП, на это указывает более узкий пик плавления и более высокое значение $T_{пл}$. Появление более организованных структур полимерной матрицы в присутствии наполнителя, тормозит диффузию кислорода в полимер и препятствует его окислению.

Таким образом, ОУНТ, введенные в полипропиленовую матрицу, не только улучшают барьерные, тепло- и электрофизические характеристики, но и обладают антиоксидантными свойствами.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской академии наук. Государственное задание № FFZE-2022-0009. Тема: «Полимеры и композиционные материалы нового поколения с заданными комплексами механических и функциональных свойств: синтез, структура и свойства, теория и моделирование».

ACKNOWLEDGMENT

The work is carried out within the framework of the Program of Fundamental Scientific Research of the Russian Academy of Sciences. Government Task No. FFZE-2022-0009. “Polymers and composite materials of a new generation with specified sets of mechanical and functional properties: synthesis, structure and properties, theory and modeling”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Зейналов Э.Б., Агагусейнова М.М., Салманова Н.И. (2020). Влияние добавок наноклерода на стабильность полимерных композитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 63(11), 4–12. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206311.6213>
2. Yuan B., Zhan Y., Sheng S., Li P., Zhao H., He Y. (2020). Exploration on the influence mechanism of heteroatom doped graphene on thermal oxidative stability and decomposition of polypropylene. *Materials Today Communications*, 25, 101446. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101446>
3. He Y., Fan D., Chen J., Zhao J., Lv Y., Huang Y., Li G., Kong M. (2022). Multiple stabilization roles of thermally reduced graphene oxide for both thermo- and photo-oxidation of polypropylene: deter, delay, and defend. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(2), 505–513. <https://doi.org/10.1002/pat.5532>
4. Jun Y-S., Um J.G., Jiang G., Yu A. (2018). A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites. *Express Polymer Letters*, 12(10), 885–897. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.76>
5. Капачаускене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А. (1967). *Кинетика и катализ*, 8(1), 212.
6. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez'Man'chado M.A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 21(10), 3301–3310. <https://doi.org/10.1039/C0JM02708A>
7. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. (1988). *Антиокислительная стабилизация полимеров*. М.: Химия.
8. Польщиков С.В., Недорезова П.М., Монахова Т.В., Клямкина А.Н., Щеголихин А.Н., Крашенинников В.Г., Мурадян В.Е., Попов А.А., Марголин А.Л. (2013). Композиционные материалы на основе фуллеренов C₆₀/C₇₀ и полипропилена, полученные полимеризацией *in situ*. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 55(5), 582. <https://doi.org/10.7868/S0507547513050139>
9. Галимов Д.И., Булгаков Р.Г., Газеева Д.Р. (2011). Реакционная способность фуллерена C₆₀ по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола. *Известия Академии наук. Серия химическая*, (10), 2070. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23134169_86496102.pdf
10. Watts P., Fearon P., Hsu W., Billingham N., Kroto H., Walton D. (2003). Carbon nanotubes as polymerantioxidants. *J. Mater. Chem.*, 13(3), 491-495. <https://doi.org/10.1039/B211328G>
11. Zeinalov E.B., Koßmehl G. (2001). Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 71(2), 197–202. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00109-9)
12. Yang J., Huang Y., Lu Y., Li S., Yang Q., Li G. (2015). The synergistic mechanism of thermally reduced graphene oxide and antioxidant in improving the thermo-oxidative stability of polypropylene. *Carbon*, 89, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.069>
13. Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Щеголихин А.Н., Цветкова В.И., Королев Ю.М. (2004). Полимеризационно наполненные электропроводящие композиции полипропилен-графит, полученные с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов. *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 46(3), 426. https://elibrary.ru/download/elibrary_17390280_15833413.PDF

14. Koval'chuk A.A., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G. (2008). Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules*, 41(9), 3149–3156. <https://doi.org/10.1021/ma800297e>
15. Pat. 4241112, USA, 1980.
16. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. (1984). Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов. *Успехи химии*, 53(2), 200–222. https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=3031&year_id=1984
17. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. (1988). Термоокислительная деструкция полипропилен-графитовых композиций. *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 30(11), 2415–2419. http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30_11/VMS_1988_T30_11_2415-2419.pdf
18. Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Крашенинников В.Г., Аладышев А.М., Щеголихин А.Н., Шевченко В.Г., Синевич Е.А., Монахова Т.В., Мурадян В.Е. (2013). Композиционные материалы на основе графеновых нанопластин и полипропилена, полученные полимеризацией *in situ*. *Российские нанотехнологии*, 8(1-2), 64–73.
19. Monakhova T.V., Popov A.A., Margolin A.L., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V. (2014). Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 8(6), 874–880. <https://doi.org/10.1134/S1990793114110062>
20. Achaby M.E., Arrakhiz F.-E., Vaudreuil S., Qaiss A.K., Bousmina M., Fassi-Fehri O. (2012). Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composites*, 33(5), 733–744. <https://doi.org/10.1002/pc.22198>
21. Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V. (2018). Effects of graphene on thermal oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 156, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.029>
22. Палазник О.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Крашенинников В.Г., Монахова Т.В., Арбузов А.А. (2021). Синтез и свойства полимеризационно наполненных композитов на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 63(2), 138–151. <https://elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S2308113921020091>
23. Годовский Ю.К. (1982). *Теплофизические методы исследования полимеров*. М: Химия.
24. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.*, 75(1), 134–158. <https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>
25. Turner-Jones A. (1971). Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and x-ray methods. *Polymer*, 12(8), 487–508. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90031-0)
26. Мартынов М.А., Валегжанина К.А. (1966). Изменение кристаллической структуры полипропилена в процессе термостарения. *Высокомолекулярные соединения*, 8(3), 376–379. http://polymsci.ru/static/Archive/1966/VMS_1966_T8_3/VMS_1966_T8_3_376-379.pdf
27. Шибряева Л.С., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Петров О.Б., Корж Н.Н., Попов А.А. (2003). Структурные эффекты в процессе окисления изотактического полипропилена. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 45(3), 424. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17255665_15220925.PDF
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. (1988). *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. М.: Наука.
29. Fisher D., Mulhaupt R. (1994). The influence of regio- and stereoirregularities on the crystallization behaviour of isotactic poly(propylene)s prepared with homogeneous group IVa metallocene/methylaluminumoxane Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem. Phys.*, 195(4), 1433–1441. <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950426>

30. Шибряева Л.С., Ришина Л.А., Шаталова О.В., Кривандин А.В. (2011). Термоокисление изотактического полипропилена, синтезированного на металлоценовом катализаторе. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 53(12), 2179. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17238628_13677346.pdf

References:

1. Zeynalov, E.B., Agaguseynova, M.M., & Salmanova, N.I. (2020). Effect of nanocarbon additives on stability of polymer composites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*, 63(11), 4–12. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206311.6213>
2. Yuan, B., Zhan, Y., Sheng, S., Li, P., Zhao, H., & He, Y. (2020). Exploration on the influence mechanism of heteroatom doped graphene on thermal oxidative stability and decomposition of polypropylene. *Materials Today Communications*, 25, 101446. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101446>
3. He, Y., Fan, D., Chen, J., Zhao, J., Lv, Y., Huang, Y., Li, G., & Kong, M. (2022). Multiple stabilization roles of thermally reduced graphene oxide for both thermo- and photo-oxidation of polypropylene: deter, delay, and defend. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(2), 505–513. <https://doi.org/10.1002/pat.5532>
4. Jun, Y.-S., Um, J.G., Jiang, G., & Yu, A. (2018). A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites. *Express Polymer Letters*, 12(10), 885–897. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.76>
5. Kapachauskene, Ya.P., Yurevichene, R.P., & Shlyapnikov, Yu.A. (1967). *Kinetics and catalysis*, 8(1), 212.
6. Verdejo, R., Bernal, M.M., Romasanta, L.J., & Lopez'Man'chado, M.A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 21(10), 3301–3310. <https://doi.org/10.1039/C0JM02708A>
7. Shlyapnikov, Yu.A., Kiryushkin, S.G., & Maryin, A.P. (1988). *Antioxidant stabilization of polymers*. M.: Chemistry (in Russ.).
8. Polschikov, S.V., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Krashennnikov, V.G., Monakhova, T.V., Shchegolikhin, A.N., Popov, A.A., Margolin, A.L., & Muradyan, V.E. (2013). Composite materials based on fullerenes C₆₀/C₇₀ and polypropylene prepared via *in situ* polymerization. *Polymer Science, Series B*, 55(5–6), 286–293. <https://doi.org/10.1134/S1560090413050059>
9. Galimov, D.I., Bulgakov, R.G., & Gazeeva, D.R. (2011). Reactivity of fullerene C₆₀ towards peroxy radicals generated by liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene with oxygen. *Russian Chemical Bulletin*, 60(10), 2107–2109. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0323-4>
10. Watts, P., Fearon, P., Hsu, W., Billingham, N., Kroto, H., & Walton, D. (2003). Carbon nanotubes as polymerantioxidants. *J. Mater. Chem.*, 13(3), 491–495. <https://doi.org/10.1039/B211328G>
11. Zeinalov, E.B., & Koßmehl, G. (2001). Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 71(2), 197–202. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00109-9)
12. Yang, J., Huang, Y., Lu, Y., Li, S., Yang, Q., & Li, G. (2015). The synergistic mechanism of thermally reduced graphene oxide and antioxidant in improving the thermo-oxidative stability of polypropylene. *Carbon*, 89, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.069>
13. Nedorezova, P.M., Shevchenko, V.G., Shchegolikhin, A.N., Tsvetkova, V.I., & Korolev, Yu.M. (2004). Polymerizationally filled conducting polypropylene-graphite composites prepared with highly efficient metallocene catalysts. *Polymer Science, Series A*, 46(3), 242–249.
14. Koval'chuk, A.A., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Aladyshev, A.M., Shchegolikhin, A.N., & Shevchenko, V.G. (2008). Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules*, 41(9), 3149–3156. <https://doi.org/10.1021/ma800297e>
15. Pat. 4241112, USA, 1980.

16. Dyachkovsky, F.S., & Novokshonova, L.A. (1984). Synthesis and properties of polymerization-filled polyolefins. *Uspekhi Khimii*, 53(2), 200–222 (in Russ).
https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=3031&year_id=1984
17. Monakhova, T.V., Nedorezova, P.M., Bogayevskaya, T.A., Tsvetkova, V.I., & Shlyapnikov, Yu.A. (1988). Thermooxidative destruction of polypropylene-graphite composites. *Polymer Science U.S.S.R.*, 30(11), 2589–2594. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(88\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(88)90031-7)
18. Pol'shchikov, S.V., Klyamkina, A.N., Krashenninikov, V.G., Aladyshev, A.M., Nedorezova, P.M., Shchegolikhin, A.N., Monakhova, T.V., Shevchenko, V.G., Sinevich, E.A., & Muradyan, V.E. (2013). Composite materials based on graphene nanoplatelets and polypropylene derived via *in situ* polymerization. *Nanotechnologies in Russia*, 8(1-2), 69–80.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013010114>
19. Monakhova, T.V., Popov, A.A., Margolin, A.L., Nedorezova, P.M., & Pol'shchikov, S.V. (2014). Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 8(6), 874–880.
<https://doi.org/10.1134/S1990793114110062>
20. Achaby, M.E., Arrakhiz, F.-E., Vaudreuil, S., Qaiss, A.K., Bousmina, M., & Fassi-Fehri, O. (2012). Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composites*, 33(5), 733–744.
<https://doi.org/10.1002/pc.22198>
21. Margolin, A.L., Monakhova, T.V., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., & Pol'shchikov, S.V. (2018). Effects of graphene on thermal oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 156, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.029>
22. Palaznik, O.M., Nedorezova, P.M., Krashenninikov, V.G., Shevchenko, V.G., Monakhova, & T.V., Arbuzov, A.A. (2021). Synthesis and properties of polymerization-filled composites based on polypropylene and single-wall carbon nanotubes. *Polymer Science, Series B*, 63(2), 161–174.
<https://doi.org/10.1134/S1560090421020093>
23. Godovsky Yu.K. (1982). *Thermophysical methods for studying polymers*. M: Chemistry (in Russ.).
24. Turner-Jones, A., Aizewood, J.M., & Beckert, D.R. (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.*, 75(1), 134–158.
<https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>
25. Turner-Jones, A. (1971). Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and x-ray methods. *Polymer*, 12(8), 487–508.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90031-0)
26. Martynov, M.A., & Valegzhanina, K.A. (1966). Changes of the crystalline structure of polypropylene in the process of thermoaging. *Polymer Science*, 8(3), 376–379 (in Russ.).
http://polymsci.ru/static/Archive/1966/VMS_1966_T8_3/VMS_1966_T8_3_376-379.pdf
27. Shibryaeva, L.S., Shatalova, O.V., Krivandin, A.V., Korzh, N.N., Popov, A.A., & Petrov, O.B. (2003). Structural transformations in the oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Science, Series A*, 45(3), 244–253.
28. Emanuel, N.M., & Buchachenko, A.L. (1987). *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization.*, The Netherland, Utrecht: VNU Science Press.
29. Fisher, D., & Mulhaupt, R. (1994). The influence of regio- and stereoirregularities on the crystallization behaviour of isotactic poly(propylene)s prepared with homogeneous group IVa metallocene/methylaluminumoxane Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem. Phys.*, 195(4), 1433–1441. <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950426>
30. Shibryaeva, L.S., Shatalova, O.V., Krivandin, A.V., & Rishina, L.A. (2011). Thermal oxidation of isotactic polypropylene synthesized with a metallocene catalyst. *Polymer Science, Series B*, 53(11–12), 618–625. <https://doi.org/10.1134/S1560090411120050>

**Материалы с новыми функциональными свойствами**

УДК 661.179

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23005

Получение композитов полиэтилен / сополимер этилен–октена / CaCO₃ смешением в расплавах и регулирование их эластичности**Д. А. Голобоков¹, В. В. Мясоедова²✉**

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: veravm777@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.; после доработки: 14.11.2022 г.; принята к публикации: 22.11.2022 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования смесей полиэтилена и сополимера этилен–октена в широком диапазоне концентраций полимеров и композитов на основе полимерных смесей, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом, полученных с целью повышения их эластичности. Смеси полимеров и трехкомпонентные дисперсно-наполненные гидрофобизированным мелом композиты получены смешением в расплавах экструзионным методом. Предварительно были изучены реологические свойства и измерены показатели текучести расплавов полимеров, их смесей, а также дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом смесей сополимера этилен-октена и полиэтилена различного состава. Определены физико-механические свойства: прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении полиэтилена низкой плотности, сополимера этилен-октена, а также их смесей и композитов, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом в области концентраций до 60 масс.%. Обнаружено, что термопластичный полиэтилен хорошо совместим с сополимером этилен-октена в изученной области концентраций. Результаты физико-механических исследований свидетельствуют об эластификации – повышении относительного удлинения при растяжении при введении в полиэтилен сополимера этилен-октена, а также гидрофобизированного мела. Рассмотрены концентрационные зависимости и выявлены особенности эластификации бинарных полимерных смесей, а также двух- и трехкомпонентных композитов, содержащих гидрофобизированный мел.

Ключевые слова: полиэтилен, сополимер этилен-октена, гидрофобизированный мел, полимерные смеси и композиты, прочность, эластичность

Materials with new functional properties

UDC 661.179

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23005

Composites polyethylene / copolymer ethylene octene / hydrophobized chalk production by mixing in melts and elasticity regulation**Dmitry A. Golobokov¹, and Vera V. Myasoedova²✉**

¹Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research Technological University MISIS

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: veravm777@gmail.com

Received: September 13, 2022; Revised: November 14, 2022; Accepted: November 22, 2022

Abstract – Results of investigations of polyethylene and copolymer ethylene-octene in wide range of concentration polymers and composites filled in by hydrophobized chalk obtained with goal of their elasticity increasing. Polymer blends and three-component composites filled in by hydrophobized chalk produced by extrusion method as mixing in melts. Rheological properties investigated preliminary and indicators of melt flow rates of polymer melts, their blends, and also dispersed-filled blends based on copolymer ethylene-octene and polyethylene of by hydrophobized chalk of different content. Physic-mechanical properties: tensile strength and elongation at break – of low density of polyethylene, copolymer ethylene-octene, their blends and also dispersed-filled composites in area concentration of the filler chalk up to 60 % mass. was determined. Detected that thermoplastic polyethylene has good compatibility with copolymer ethylene-octene in all area of investigated concentrations. Results of physicomachanical investigations of blends and composites testifies about the elasticsation – raising of elongation of break – in cases of introduction of copolymer ethylene–octene into polyethylene and hydrophobized chalk. Concentration dependences are considered and features of elasticsation of two- and three-components polymer blends containing hydrophobized chalk are revealed.

Keywords: polyethylene, copolymer ethylene-octene, hydrophobized chalk, polymer blends and composites, tensile strength, elasticity

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы в научном и практическом плане связана с тем что, несмотря на значительное число публикаций, посвящённых изучению прочностных свойств полиолефинов и их смесей с сополимерами этилена различной химической природы [1–5], по существу, они не охватывают широкого диапазона составов полимерных смесей, не содержат сведений по изучению влияния добавок сополимера этилен–октена в качестве компатибилизатора на эластификацию ПЭНП, а также и композитов полиэтилен/сополимер этилен–октена/гидрофобизированный тонкодисперсный мел. В связи с этим в основе концепции продолжения работ в области модификации полиэтилена стоит задача создания рецептуры новых эластичных материалов с повышенными значениями растяжения при разрыве и улучшенными герметизирующими свойствами.

Ранее нами была осуществлена модификация полипропилена (ПП) и вторичного полипропилена (ВтПП) сополимером этилен–октена [1–3] и показана совместимость ПП и ВтПП с сополимером этилен–октена марки РОЕ Solumer 875L, которая (при определённом соотношении компонентов) обеспечила повышение прочности и относительного удлинения при разрыве этих полимерных смесей. Использование термоэластопласта в качестве добавки к ВтПП в количестве 3 – 7% масс. позволило устранить негативные эффекты, возникающие при введении, например, гидроксидов магния и алюминия, и получить качественные высоконаполненные бесхлорные антипиреновые

композиции, что обеспечивает требуемый уровень огнестойкости без заметного ухудшения эксплуатационных свойств композитов. В то же время полимерные композиты с безгалогеновыми антипиренами становятся более эластичными, способными деформироваться при механических нагрузках без хрупкого разрушения, более устойчивыми к ударным нагрузкам и более долговечными. Так, при введении 5% масс. компатибилизатора на основе линейного полиэтилена в состав трудногорючего композита (ПЭНП с добавками 60% масс. гидроокиси алюминия) прочность на растяжение и изгиб увеличивается в 1,4–1,5 раза [4]. При этом повышается и ударная вязкость получаемых полимерных композитов. Кроме того, полимерные композиции имеют оптимальное соотношение цена/качество и достаточные механические свойства (прочность, ударная вязкость), что позволяет широко использовать их в кабельной, трубной и строительной отраслях промышленности.

Таким образом, подход, основанный на усилении эффектов модификации за счёт образования более прочных связей на границе «полимер-модификатор ударной вязкости», «полимер-наполнитель», «полимер-антипирен», а также на границе раздела различных фаз в полимерных композициях в настоящее время следует считать наиболее эффективным и перспективным способом дальнейшего расширения ассортимента полимерных материалов и улучшения их технологических и эксплуатационных характеристик.

В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент минеральных наполнителей синтетического и природного происхождения [5–7]: карбонат кальция – известь, мел, известняк; кремнекислотные наполнители – осаждённый оксид кремния, соли кремниевой кислоты; силикаты алюминия – каолин, диатомит, бентонит, слюда, цеосил; силикаты магния – асбест, тальк; силикаты кальция синтетического происхождения и природный метасиликат кальция; оксиды металлов: кальция, магния, цинка, титана; сульфаты – бариты, гипс.

Карбонат кальция широко используется в качестве наполнителя благодаря следующим свойствам:

- нетоксичность и экологичность, то есть возможность использования его в материалах без какого-либо риска для здоровья человека [7];
- высокая термостабильность [6];
- низкая стоимость в связи с большой распространённостью месторождений на территории Российской Федерации, а также простотой и массовостью добычи, и широким диапазоном дисперсности частиц;
- низкое абразивное воздействие за счёт низкой твёрдости (поверхностная твёрдость HV10 – 100 кгс/мм², в то время как у шнека экструдера твердость поверхности составляет 650 – 1000 кгс/мм²) [8];
- возможность гидрофобизации поверхности частиц жирными кислотами или кремнийорганическими соединениями, а также стирол-акриловыми полимерными эмульсиями [9], вследствие чего снижается агломерация и улучшается совместимость частиц мела с полимерной матрицей, распределение их в объёме полимера и полимерных смесей, а также

повышается температурная стабильность (благодаря влиянию добавок карбоната кальция, температура разложения которого выше 900°C);

– отличные герметизирующие свойства, судя по водонепроницаемости [10].

В ряде случаев добавление карбоната кальция в качестве минерального наполнителя позволяет повысить технологичность производства – уменьшить усадку и коробление, повысить жёсткость либо эластичность, однородность плёнки или листа в продольном и поперечном направлениях, снизить горючесть. Введение такого наполнителя в полимеры и полимерные смеси способствует улучшению его технологических, физико-механических свойств и приводит к снижению стоимости полимерного композиционного материала [1–4].

Высокие прочностные характеристики изделий и стабильность технологического процесса могут быть достигнуты за счёт использования наполнителей оптимального размера хорошо совместимых с полимерной матрицей. Известным техническим решением является микронизированный гидрофобно обработанный мел со средним размером частиц 1,2 – 1,6 мкм и максимальным размером 8 мкм [11, 12]. Такой тип мела хорошо сочетается с полимерной матрицей, благодаря чему не происходит забивания фильтрующей сетки экструдера агломератами мела и частых остановок производственных линий при экструзии. Абразивное воздействие концентрата на металлические части оборудования минимально, поскольку введение компатибилизаторов способствует снижению трения частиц о шнек экструдера.

Цель настоящей работы – модификация полиэтилена низкого давления сополимером этилен-октена и изучение закономерностей влияния природы полимеров и состава их смесей, а также дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом композитов на физико-механические свойства полимер-неорганических композитов в широком диапазоне составов.

Приведенные в статье данные в перспективе открывают возможность дополнить сведения по физико-механическим свойствам композитов данными, полученными при помощи термодинамических методов: синхронного ТГА/ДСК анализа и создать научные основы для комплексного подхода к регулированию таких физико-механических параметров как повышение их эластичности, водонепроницаемости, герметизирующих свойств и других эксплуатационных параметров материалов на основе композитов, полученных из смесевых термоэластопластов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие материалы:

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), произведённый компанией ПАО «Казаньоргсинтез», марки 11503-070, изготовленный, согласно ГОСТ 16337-77 [13]. Плотность 0,9180 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР) (номинальное значение) 7,0±(15%) г/10 мин. Относительное удлинение при разрыве не менее 350%, прочность при разрыве, не менее 91·10⁵ Па. Возможна переработка экструзией и литьём под давлением.

Полиолефиновый эластомер – POE Solumer 875, этилен-октеный сополимер сверхнизкой плотности, полученный по технологии Nexlene. Применяется для производства компаундов, в автомобильной промышленности, кабельной промышленности, обувной промышленности, для изготовления упаковки и уплотнителей. Плотность 0,868 г/см³, ПТР 5,0 г/10 мин, относительное удлинение при разрыве 1000%, прочность при разрыве 6,1 МПа.

Мел природный тонкодисперсный гидрофобизированный, обработанный стеариновой кислотой производства завода KREIDER (ООО «Полигон-Сервис»). ТУ 5743-001-50984326-2007 с изм. № 1,2 [14] Марка МК-90Т. Является мелом высокой чистоты. Массовая доля CaCO₃ и MgCO₃ в пересчёте на CaCO₃ ≥ 98,5%. Степень гидрофобности, не менее ≥ 97%.

Оборудование и методика измерения ПТР

Для того чтобы оценить поведение материала в процессе формования из него изделия был определён один из основных показателей вязкости – ПТР, согласно ГОСТ 11645-73 «Методы определения показателя текучести расплавов термопластов» [16] на экструзионном пластомере ИИРТ. Принцип действия прибора основан на изменении скорости истечения расплава через калиброванное сопло при определённом давлении и температуре.

Оборудование и методика измерения физико-механических характеристик

Изучение физико-механических свойств полимерных плёночных материалов проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение» [16]. Метод основан на одноосном растяжении экспериментального образца установленных размеров с определённой скоростью деформирования вплоть до его разрушения. Испытания проводили на разрывной машине РМ-50, в режиме испытания на растяжение, при температуре 25±2°C и относительной влажности 55±5 %, при скорости деформирования образцов 100 мм/мин.

Получение смесей полимеров ПЭНП / Solumer 875L и композитов с дисперсным мелом на их основе методом смешения в расплаве

Компаунды на основе полимеров ПЭНП, Solumer 875L и полимерных смесей ПЭНП / Solumer 875L и дисперсный наполнитель мел МК-90Т нагревали в экструдере при температурах, указанных в таблице 1, пластицировали и затем продавливали через цилиндрическое отверстие головки экструдера. Полученные на выходе стренги охлаждали и измельчали в гранулы размером 2 – 4 мм при частоте вращения дробящего устройства 120 об/мин. Диаметр шнеков экструдера 16 мм. Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с диаметром шнека 12 мм и экструдировали через плоскощелевую головку шириной 130 мм. При этом использовали барьерный шнек, который в процессе экструзии обеспечивал хорошую гомогенизацию смеси, а также высокое качество полимерной плёнки. Частоту вращения шнека варьировали от 70 до 90 оборотов/мин. Выходящую из головки массу принимали на

охлаждаемые приёмные валы, протягивали при помощи протяжного устройства, и сматывали в рулоны, получая композиционный плёночный материал.

Таблица 1. Температурные диапазоны изготовления образцов

Table 1. Temperature ranges for sample preparation

Наименование материала	Температура по зонам цилиндра, °С				
	Зона экструдера				
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона	5 зона
Solumer/Мел МК-90Т	115	125	140	145	145
ПЭНП/Мел МК-90Т	115	125	140	145	145
ПЭНП/Solumer 875	115	125	140	145	145
ПЭНП(90%)/Solumer(10%)/Мел МК-90Т	115	125	140	145	145
ПЭНП(70%)/Solumer(30%)/Мел МК-90Т	115	125	140	145	145

Значения показателя текучести расплава образцов смесей полимеров и бинарных композитов на их основе

Для композитов на основе ПЭНП / Solumer с добавлением мелового наполнителя ПТР определяли при температуре 190°С и нагрузке 2,16 кг, внутренний диаметр капилляра 1,180 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении в ПЭНП сополимера этилен-октена, показатель текучести расплава плавно снижается от 7 г/10 мин, что соответствует U_p ПЭНП до 5 г/10 мин, что соответствует U_p Solumer (рис. 1). Причём основное снижение происходит с увеличением от 0 до 5% масс. эластомерной добавки.

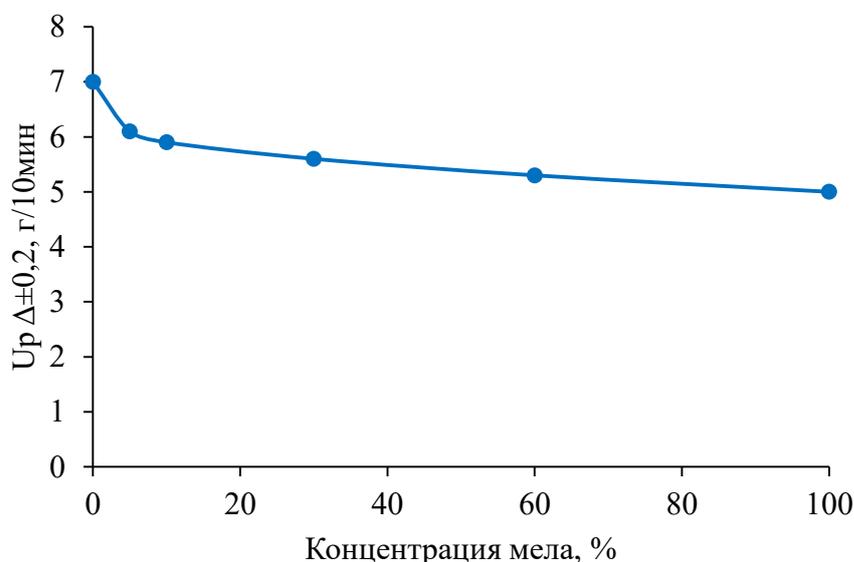


Рис. 1. Изменение ПТР при увеличении концентрации Solumer в смесях с ПЭНП.

Fig. 1. Variation of MFI with increasing Solumer concentration in LDPE.

Анализируя данные, представленные на рисунке 2, можно констатировать, что введение гидрофобизированной меловой добавки в полимерную матрицу

термопластичного ПЭНП влияет на изменение реологических свойств: значения вязкости композита увеличиваются, текучесть – снижается. Аналогичные результаты получены и для композиционного материала РОЕ Solumer / мел на основе термоэластопласта.

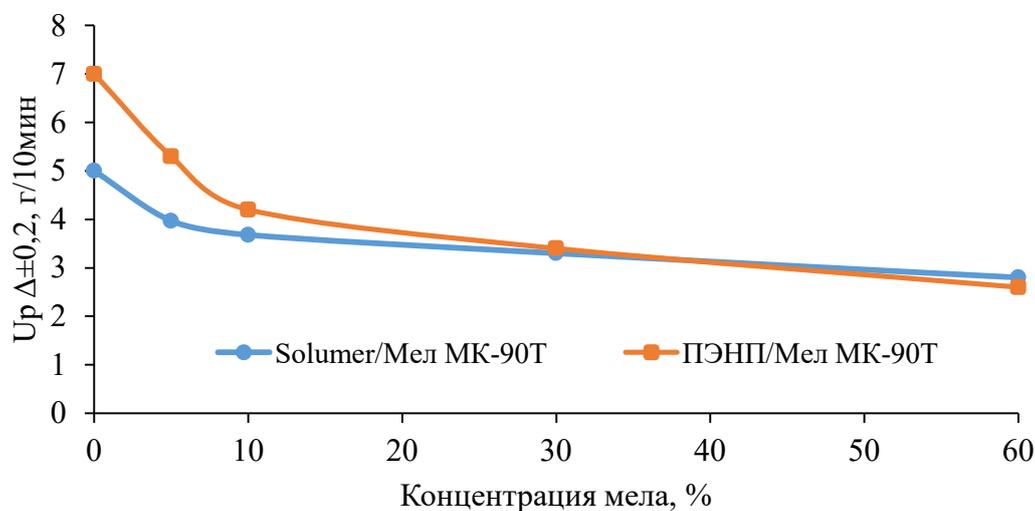


Рис. 2. Изменение ПТР при увеличении концентрации мела в полимерах Solumer и ПЭНП.

Fig. 2. Variation of MFI with increasing concentration of chalk in polymers.

При увеличении концентрации мела от 5 до 60% масс. значения вязкости бинарной системы ПЭНП / мел (на основе термопласта) увеличиваются на 76%. Для бинарного композита РОЕ Solumer / мел (на основе термоэластопласта) – в вышеуказанном диапазоне концентраций мела вязкость повышается на 31%. Предположительно, это связано с тем, что для гетерогенной системы ПЭНП / мел (на основе термопласта) происходит агломерация частиц наполнителя, что влияет на текучесть смеси. Во втором случае, учитывая свойства термоэластопласта при образовании композита – большую подвижность макромолекул – распределение меловой добавки более равномерное, а следовательно, и влияние на вязкость оказывается меньшее.

Исследование физико-механических характеристик образцов полимеров и бинарных композитов на их основе

На рисунках 3 и 4 представлены графики зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения смеси полимеров ПЭНП / Solumer, соответственно, от концентрации Solumer.

Из рисунка 3 следует, что при введении сополимера этилен–октена в полиэтилен разрушающее напряжение при растяжении полимерной смеси возрастает до 15,3 МПа при содержании Solumer 30% масс. При дальнейшем увеличении концентрации Solumer σ_p снижается.

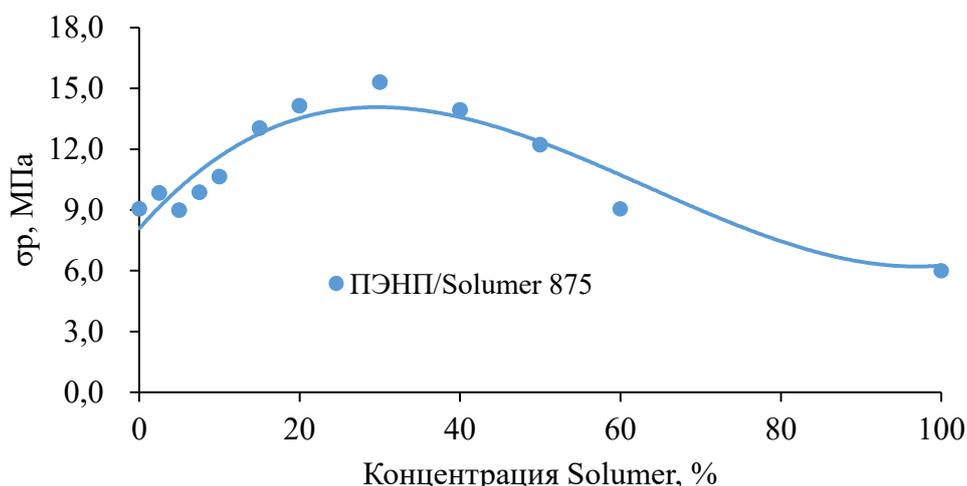


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении системы ПЭНП / Solumer от концентрации эластомерной добавки.

Fig. 3. Tensile breaking stress dependence of LDPE / Solumer system on the elastomeric additive concentration.

На рисунке 4 показано, что относительное удлинение при разрыве постепенно увеличивается и принимает максимальное значение при достижении концентрации сополимера Solumer 30% масс. Следовательно, за оптимальное концентрационное соотношение ПЭ / Solumer принято 70 : 30 %.

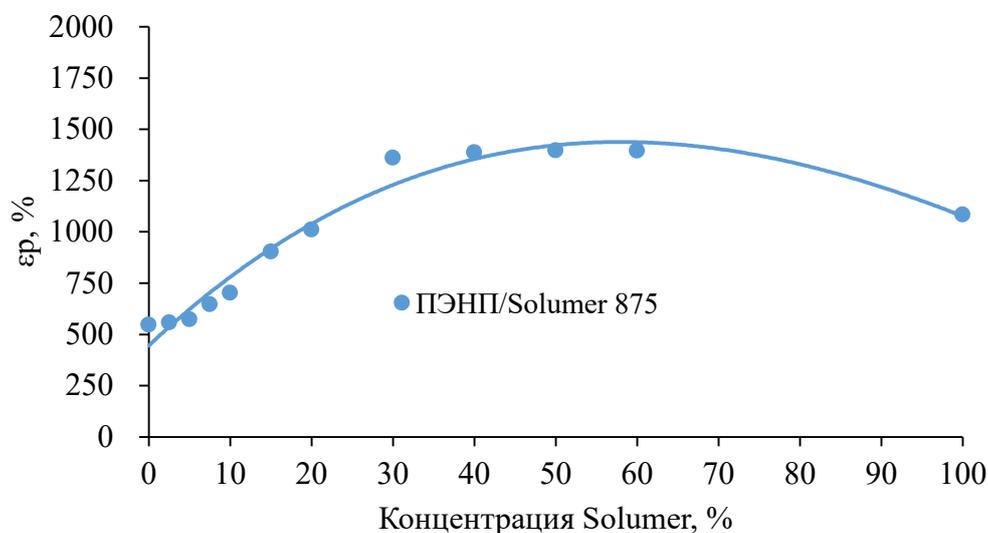


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве системы ПЭНП / Solumer от концентрации эластомерной добавки.

Fig. 4. Relative elongation at rupture dependence of LDPE / Solumer system on elastomeric additive concentration.

На рисунках 5 и 6 представлены графики зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения бинарных композитов: систем Solumer / Мел и ПЭНП / Мел, соответственно, от концентрации меловой добавки.

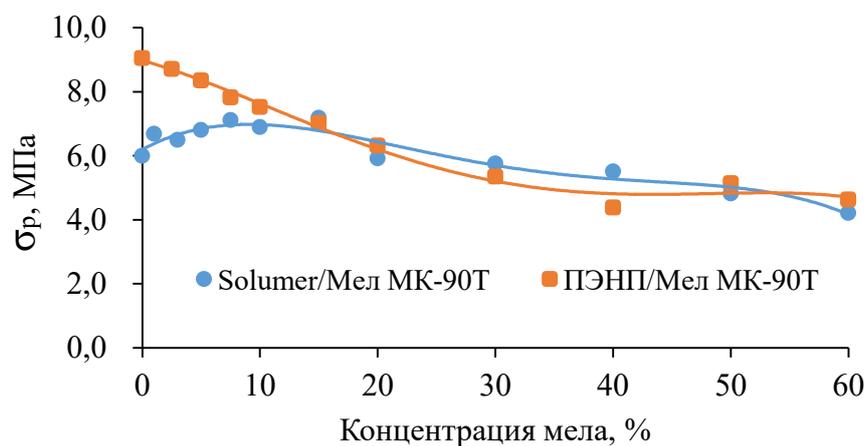


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении систем Solumer / Мел и ПЭНП/Мел от концентрации меловой добавки.

Fig. 5. Dependence of the tensile breaking stress of the systems Solumer / Chalk and LDPE / Chalk and concentration of chalk additive.

С увеличением добавки мела в сополимере этилен-октена до концентрации 7,5% масс. разрушающее напряжение при растяжении возрастает на 18 процентов в связи с предотвращением движения дислокаций микрочастицами и отсутствием большого количества крупных агломератов. При увеличении содержания мела от 7,5 до 15 масс. % в смесях с эластомером σ_p практически не изменяется и достигает наибольшего значения 7,2 МПа для композита. При увеличении концентрации мела от 20 до 60 масс. % наблюдали снижение разрушающего напряжения более чем на 40 процентов от наибольшего значения (или 30 процентов от начального его значения).

В системе ПЭНП/Мел разрушающее напряжение уменьшается с возрастанием концентрации мела и достигает своего минимума 4,4 МПа при содержании наполнителя 40% масс. Это связано, по-видимому, с образованием агломератов частиц мела.

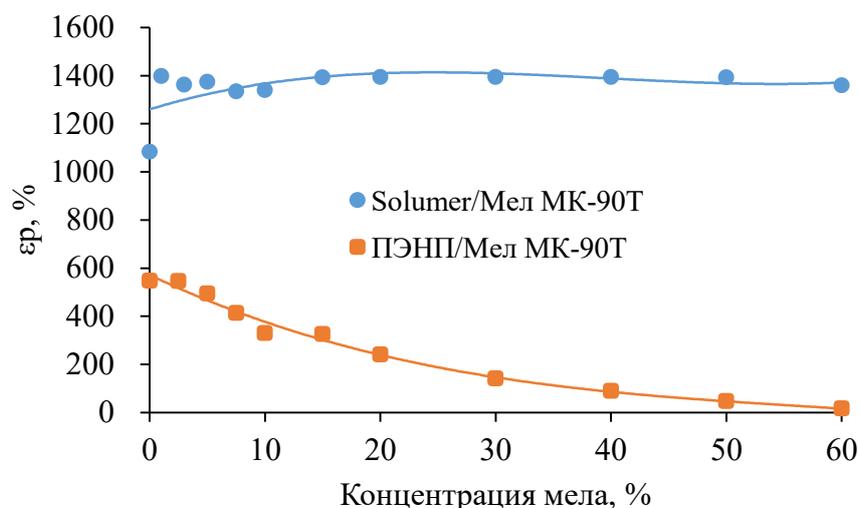


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения при разрыве композитов: систем Solumer/Мел и ПЭНП/Мел от концентрации меловой добавки.

Fig. 6. Relative elongation at rupture dependence of composites: systems Solumer/Chalk and LDPE/Chalk and concentration of chalk additive.

Из рисунка 6 видно, что при увеличении концентрации мела до 15% масс. в полимерном композите Solumer/Мел увеличиваются и значения относительного удлинения при разрыве. Это связано с тем, что при повышении концентрации мел распределяется более равномерно, вследствие чего количество крупных агломератов в композите уменьшается. С увеличением содержания наполнителя в системе ПЭНП/мел относительное удлинение постепенно снижается на 558 пунктов, что говорит об ухудшении совместимости используемого термопласта с мелом.

Таким образом, было найдено оптимальное концентрационное соотношение полимеров ПЭ/Solumer равное 70:30% масс. Для сравнения результатов по физико-механическим свойствам использовали данные для других полиолефинов, например, соотношение 90:10% масс. в качестве оптимального было выбрано в работах [1, 17].

Значения показателя текучести расплава образцов трехкомпонентных композитов на основе полимерной матрицы ПЭ/Solumer

Экспериментальные данные по изучению влияния концентрации гидрофобизированного мелового наполнителя на текучесть композита представлены на рисунке 7. Из рисунка видно, что введение минеральной добавки CaCO₃ в смесь полимеров способствует снижению текучести (увеличению вязкости) на 15 процентов при соотношении полимеров в бинарной матрице 90:10, а для соотношения 70:30 уменьшение текучести наблюдается лишь на 11 процентов.

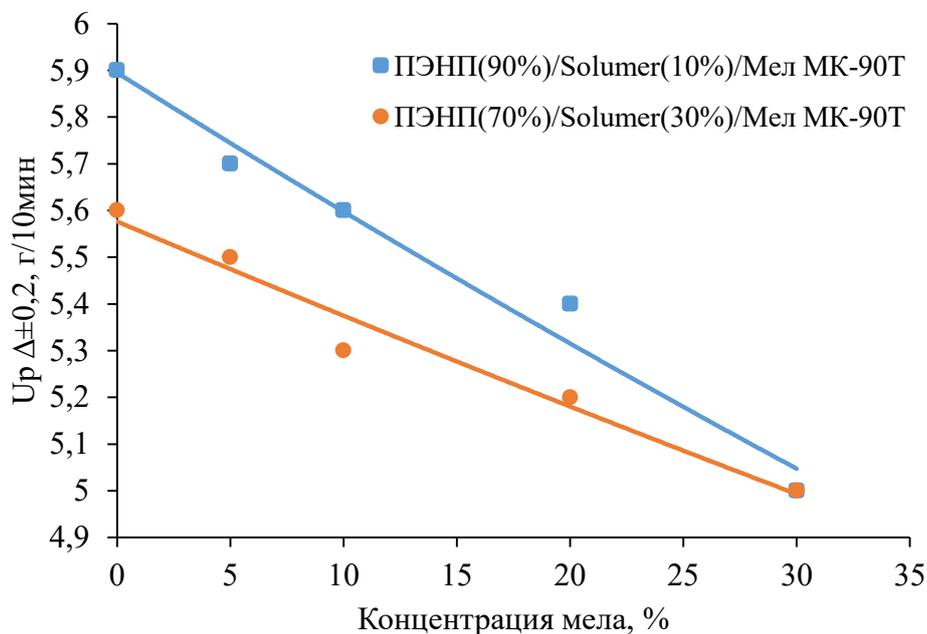


Рис. 7. Изменение ПТР при увеличении концентрации мела в смесях полимеров.

Fig. 7. Variation of MFI with increasing concentration of chalk in the polymer mixture.

Это связано с тем, что в гетерогенной системе на основе ПЭНП/мел происходит агломерация частиц наполнителя, что влияет на текучесть смеси. Во втором случае, учитывая свойства термоэластопласта Solumer, для которого

характерна бóльшая подвижность макромолекул, распределение меловой добавки более равномерное, а, следовательно, и влияние на вязкость оказывается меньшее.

Закономерности влияния состава на физико-механические характеристики образцов трехкомпонентных композитов мела на основе полимерных матриц ПЭНД/Solumer

Экспериментальные данные по изучению влияния состава полимерных смесей и композитов, дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом, на разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве представлены на рисунках 8 и 9, соответственно.

Рисунок 8 наглядно иллюстрирует, что в бинарных системах полимер/полимер бóльшему значению разрушающего напряжения при растяжении ($\sigma_p=15,3$ МПа) соответствует бóльшая концентрация эластомера в смеси. При введении в систему тонкодисперсного мела разрушающее напряжение при разрыве σ_p снижается пропорционально увеличению концентрации частиц наполнителя. Различие в характеристиках разрушающего напряжения трёхкомпонентных систем с различным соотношением содержания полиэтилена относительно эластомера составляет менее 6,5 процентов. Таким образом, соотношение ПЭ/Solumer существенно влияет на разрушающее напряжение в бинарных системах, а в трёхкомпонентных системах, содержащих гидрофобизированный мел, соотношение количества термопласта и термоэластопласта существенного влияния не оказывает.

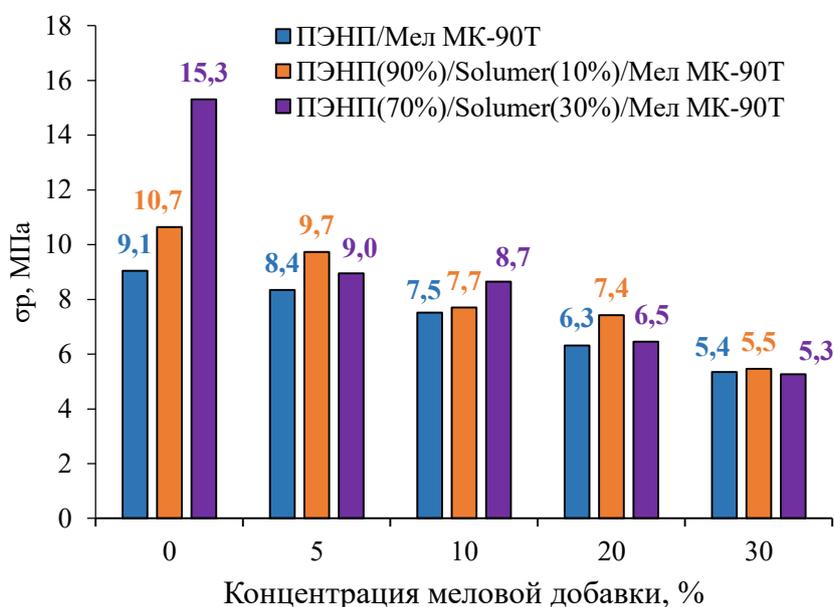


Рис. 8. Гистограмма зависимости влияния концентрации эластомера на разрушающее напряжение при растяжении трехкомпонентных композитов.

Fig. 8. Histogram of the effect of elastomer concentration on tensile breaking stress of composites.

Наибольшее влияние введения эластомера Solumer в смеси с ПЭНД на разрушающее напряжение при растяжении нами обнаружено в бинарных системах термопластичный полиэтилен / сополимер этилен–октена. Например,

при введении в ПЭНП добавки Solumer в количестве 10% масс. наблюдали увеличение σ_p более чем на 15 процентов, при увеличении концентрации сополимера до 30% масс. разрушающее напряжение увеличилось на 68% по сравнению с ПЭНП, не модифицированного добавками этого эластомера. При добавлении в бинарные системы гидрофобизированного карбоната кальция влияние эластомера на разрушающее напряжение нивелируется. Например, в случае содержания CaCO₃ 30% масс. различие между вышеуказанными характеристиками для бинарных систем на основе ПЭНП и сополимера этилен-октена составляет менее процента.

Относительное удлинение при разрыве зависит от количества сополимера этилен-октена в композите следующим образом: чем больше содержание сополимера, тем выше значения относительного удлинения трёхкомпонентного дисперсно-наполненного композита. Также на параметр относительного удлинения влияет концентрация мела: с увеличением процентного содержания наполнителя в виде гидрофобизированного мела значения относительного удлинения снижаются.

На рисунке 9 отчётливо видно существенное влияние содержания Solumer на эластичность композиционного материала: чем содержание термоэластопласта Solumer выше, тем более эластичным становится композит. По мере введения мела до 30% масс. в немодифицированный ПЭНП, а также и в бинарные полимерные смеси ПЭНП/Solumer с содержанием эластомера от 10 до 30% масс. значения относительного удлинения при разрыве постепенно уменьшаются.

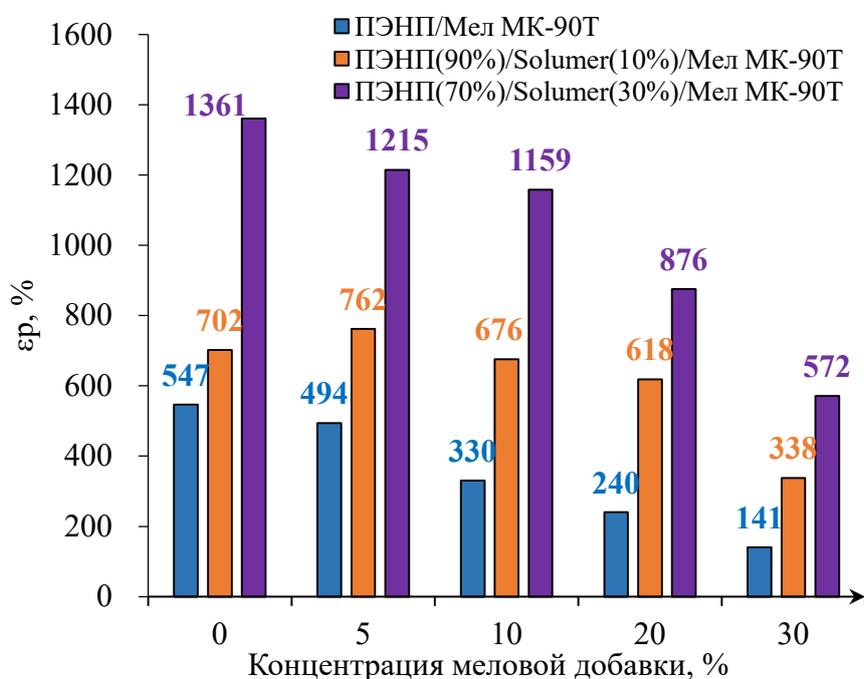


Рис. 9. Гистограмма зависимости влияния концентрации эластомера на относительное удлинение при разрыве трехкомпонентных полимерных композитов дисперсно наполненных CaCO₃.

Fig. 9. Histogram of the effect of elastomer concentration on elongation at rupture of three-component polymer composites dispersed filled by CaCO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе определения реологических свойств полимеров: термопласта ПЭНД и сополимера этилен–октена – для получения трехкомпонентных полимерных дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом композитов предложен метод переработки смешением в расплавах – экструзия.

Методом экструзии с температурными зонами экструдера от 115 до 145°C экспериментально получены образцы полимерных композиционных материалов с различным соотношением термопласта ПЭНД и сополимера этилен-октена, а также бинарных и трёхкомпонентных композитов, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом с его содержанием до 60% масс.

Установлено, что для бинарных систем полимер/мел (полимеры: ПЭНП и Solumer) увеличение концентрации наполнителя снижает текучесть расплава, что в свою очередь снижает производственную мощность экструзии. В трехкомпонентных композитах концентрация мела не оказывает существенного влияния на значения их вязкости и не ухудшает условия переработки материала в формованные изделия.

Экспериментальным путём определены оптимальные соотношения полимеров в трёхкомпонентных композитах с меловой добавкой – концентрационные соотношения ПЭНП/Solumer составили 90 : 10% и 70 : 30%, концентрация вводимого мелового наполнителя составляет от 5 до 60% масс.

Определены физико-механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве изученных полимерных смесей при помощи метода одноосного растяжения и показано, что в бинарных системах ПЭНП/Solumer с введением эластомера до 30% масс. значения σ_p и ε_p увеличиваются, и наиболее интересным оказался продемонстрированный факт существенного повышения эластичности. При дальнейшем увеличении содержания сополимера этилен-октена разрушающее напряжение уменьшается, а относительное удлинение не изменяется.

Обнаружено, что с введением в систему ПЭНП/мел мелового наполнителя 60% масс. существенно снижаются и разрушающее напряжение при растяжении, и относительное удлинение при разрыве.

Выявлено, что влияние концентрации эластомера на разрушающее напряжение при растяжении наибольшее в бинарных системах ПЭНД/сополимер-этилен-октена. Но при добавлении в бинарные полимерные системы карбоната кальция влияние эластомера на разрушающее напряжение при растяжении нивелируется.

Показано снижение значений разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве при увеличении концентрации гидрофобизированной меловой добавки в трёхкомпонентных композитах ПЭ / Solumer / мел.

Установлено, что для бинарных композитов Solumer / гидрофобизированный мел при введении наполнителя до 15% масс. значения σ_p и ε_p увеличиваются, а при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя величины разрушающего напряжения уменьшаются, тогда как величина относительного удлинения этих композитов не изменяется.

Работа выполнена в ФИЦ ХФ РАН при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов» и в соответствии с Государственным Задаaniem «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения»

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out at the FRCCP RAS with the support of Program 35 of the Presidium of the RAS “Scientific Basis for the Creation of New Functional Materials”, and in accordance with the Government Task: “Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Мясоедова В.В., Васильев И.Ю., Грачев А.В., Шахов А.В. (2022). Экструзионная переработка композиционного материала вторичный полипропилен / сополимер этилен-октена. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 3, 15–23.
2. Мясоедова В.В., Голобоков Д.В., Васильев И.Ю. (2022) Экструзионная переработка и свойства композитов полипропилен /сополимер этилен-октена/ карбонат кальция. *Сборник трудов XXIII Ежегодной Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Полимеры 2022*. М.: ООО «Торус Пресс. С. 14–18. <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-03>
3. Мясоедова В.В., Лушкова А.В. (2020). Экорешение: композиты из вторичного полипропилена, модифицированного термоэластопластами и дисперсными наполнителями. *Химическая безопасность*, 4(2), 265–281. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18019>
4. Мясоедова В.В., Голобоков Д.В., Васильев И.Ю., Грачев А.В. (2022) Регулирование свойств дисперснонаполненных базальтовой чешуей сополимера этилен-октена и его смесей с полиэтиленом. *Сборник трудов XXIII Ежегодной Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук Полимеры 2022*. М.: ООО «Торус Пресс», С. 19–23. <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-04>.
5. Jing, Y., Nai, X., Dang, L., Zhu, D., Wang, Y., Dong, Y., Li, W. (2018). Reinforcing polypropylene with calcium carbonate of different morphologies and polymorphs. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25(4), 745–751. <http://dx.doi.org/10.1515/secm-2015-0307>.

6. Backes, E.H., Sene, T.S., Passador, F.R., Pessan, L.A., (2017). Electrical, thermal and mechanical properties of epoxy/CNT/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Research*, 21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0801>.
7. Mydin, R.B., Zahidi, I.N.M., Ishak, N.N., Shaida, N., Ghazali, S.N., Moshawih, S., Siddiquee, S., (2018). Potential of calcium carbonate nanoparticles for therapeutic applications. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences*, 14, 201–206. https://www.researchgate.net/publication/331131395_Potential_of_Calcium_Carbonate_Nanoparticles_for_Therapeutic_Applications. (дата обращения 08.10.2022).
8. Герасимов С.А., Новакова А. А., Крапошин В. С., Бочаров П. В. (2012) *Нанокластеры в твердых растворах железо-хром и их влияние на твердость азотированного слоя стали 38Х2МЮА. В кн. Наука и образование. М.: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 11, С. 35.*
9. Na Hu, Erjun Tang, Da Chang, et al. (2021). Modification of CaCO₃ nanoparticles by styrene-acrylic polymer emulsion s3raying and its application in polypropylene material. *Power Technology*, 394, 83–91 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.046>.
10. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. (2013). *Полимерные матрицы. В кн. Полимерные композиционные материалы* Томск: Томский политехнический университет. С 18–28.
11. Козловский В.И., Вайтехович П.Е. (2012). Измельчение материалов в шаровой мельнице с мешалкой. *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ*. 3, 126–129.
12. Козловский В.И., Петров О.А., Боровский Д.Н. (2020). Комплексная технология диспергирования меловых наполнителей композитов мокрым способом. *Вестник Полоцкого государственного университета. Прикладные науки*. 11, 71–75.
13. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия.
14. ООО «Полигон – Сервис» <https://www.kreider.ru/marka-МК-90Т-ru.pdf> (дата обращения 08.10.2022).
15. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
16. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
17. Мясоедова В.В. (2021). Композиционные материалы на основе вторичных полиолефинов модифицированных сополимеров этилен-октена и сополимерами стирола, *Сборник трудов XXII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов. Полимеры 2021. М: ООО «Торус пресс» С. 37–42* <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-10>.

References:

1. Myasoedova, V.V., Vasiliev, I.Yu., Grachev, A.V., & Shakhov, A.V. (2022). Extrusion processing of composite material recycled polypropylene / ethylene-octene copolymer. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopedic reference book*. 3, 15–23. (in Russ).
2. Myasoedova, V.V., Golobokov, D.V., & Vasil'ev, I.Yu., (2022). *Proceedings of the XXIII Annual Scientific Conference of the Department of Polymers and Composite Materials of the Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences POLYMERS 2022. М.: Ltd “Torus Press”, P. 19–25 (in Russ.)*. <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-03>.
3. Myasoedova, V.V., & Lushkova, A.V. (2020). Eco-solution: composites from recycled polypropylene modified by thermoplastic elastomers and dispersed fillers. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 265–281 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18019>.
4. Myasoedova, V.V., Golobokov, D.V., Vasiliev, I.Yu. (2022) Regulation of the properties of dispersion-filled basalt scale copolymer ethylene-octene and its mixtures with polyethylene. *Proceedings of the XXIII Annual Scientific Conference of the Department of Polymers and*

Composite Materials of the Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences POLYMERS 2022. M.: Ltd “Torus Press”, P. 19–25 (in Russ.).

<https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-04>

5. Jing, Y., Nai, X., Dang, L., Zhu, D., Wang, Y., Dong, Y., & Li, W. (2018). Reinforcing polypropylene with calcium carbonate of different morphologies and polymorphs. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25(4), 745–751. <http://dx.doi.org/10.1515/secm-2015-0307>.
6. Backes, E.H., Sene, T.S., Passador, F.R., & Pessan, L.A., (2017). Electrical, thermal and mechanical properties of epoxy/CNT/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Research*, 21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0801>.
7. Mydin, R.B., Zahidi, I.N.M., Ishak, N.N., Shaida, N., Ghazali, S.N., Moshawih, S., & Siddiquee, S., (2018). Potential of calcium carbonate nanoparticles for therapeutic applications. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences*, 14, 201–206. https://www.researchgate.net/publication/331131395_Potential_of_Calcium_Carbonate_Nanoparticles_for_Therapeutic_Applications. (accessed 08.09.2022)
8. Gerasimov, S.A., Novakova, A.A., Kraposhin, V.S., & Bocharov, P.V. (2012) *Nanoclusters in solid solutions of iron-chromium and their influence on the hardness of the nitrided layer of 38Kh2MYA steel*. In: *Science and Education*. M.: Bauman Moscow State Technical University. 11, C. 35.
9. Na Hu, Erjun Tang, Da Chang, et al. (2021). Modification of CaCO₃ nanoparticles by styrene-acrylic polymer emulsion s3raying and its application in polypropylene material. *Power Technology*, 394, 83–91 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.046>.
10. Bondaletova, L.I., & Bondaletov, V.G. (2013). *Polymer matrices*. In: *Polymer composite materials* Tomsk: Tomsk Polytechnic University (pp. 18–28) (in Russ.).
11. Kozlovsky, V.I., & Vaytekhovich, P.E. (2012). Grinding of materials in a ball mill with an agitator *Proceedings of BSTU. №3. Chemistry and Technology of inorganic substances* (P. 126–129) (in Russ.).
12. Kozlovsky, V. I., Petrov, O. A., & Borovsky, D. N. (2020). Complex technology of dispersion of chalk fillers of composites by wet method. *Bulletin of Polotsk State University. Applied Sciences*. (pp. 71–75) (in Russ.).
13. GOST (State Standard) 16337-77. High pressure polyethylene. Technical specifications (in Russ.).
14. Polygon-Service Ltd. <https://www.kreider.ru/marka-MK-90T-ru.pdf> (accessed 08.09.2022).
15. GOST (State Standard) 11645-73. Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer (in Russ.).
16. GOST (State Standard) 14236-81. Polymer films. Tensile test method (in Russ.).
17. Myasoedova, V.V. (2021). Composite materials based on recycled polyolefins modified copolymers of ethylene octene and styrene copolymers. *Proceedings of the XXII Scientific Conference of the Department of Polymers and Composite Materials. POLYMERS 2021*. M.: Ltd “Torus Press” P. 37–42. <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-10>. (in Russ.).



Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Обзор

*О. И. Лаврухина^{1,2}✉, В. Г. Амелин^{1,2}, Л. К. Киш¹, А. В. Третьяков¹,
Д. К. Лаврухин²*

¹Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия, hamsster@mail.ru

²Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

Поступила в редакцию: 10.06.2022 г.; после доработки: 11.10.2022 г.; принята в печать: 18.10.2022 г.

Аннотация – Представлен анализ литературы 2017–2022 гг. об основных особенностях методик, разрабатываемых для определения пестицидов в объектах окружающей среды и продуктах питания как растительного, так и животного происхождения. В пробоподготовке наиболее востребованными являются современные подходы, сочетающие одновременно извлечение, концентрирование и очистку образцов, а именно дисперсионная твердофазная экстракция и дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция. Продемонстрированы преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией и универсальными способами пробоподготовки для проведения экологического мониторинга и мониторинга безопасности пищевой продукции. Показана возможность одновременного определения пестицидов различных классов и продуктов их трансформации с использованием ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения и предварительной подготовкой образцов методом QuEChERS. В связи с возможностью более точного определения масс, метод успешно применяется в анализе исходных соединений, их метаболитов и наиболее перспективен для многокомпонентного анализа.

Ключевые слова: пестициды, объекты окружающей среды, пищевые продукты, методы извлечения и определения.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 543.544.5:543.544.5.068.7:543.51:632.95

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23006

Determination of pesticide residues in environment and food – a review

*Olga I. Lavrukhina^{1,2}✉, Vasily G. Amelin^{1,2}, Leonid K. Kish¹,
Alexey V. Tretyakov¹, and Dmitry K. Lavrukhin²*

¹The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, Moscow, Russia, hamsster@mail.ru

²Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, Russia

Received: June 10, 2022; Revised: October 11, 2022; Accepted: October 18, 2022

Abstract – The literature analysis of 2017 – 2022 on the main features of the methods developed for the determination of pesticides in environment and food of plant and animal origin is presented. In sample preparation, the most popular are modern approaches combining simultaneous extraction, concentration and purification of samples, namely dispersion solid-phase extraction and dispersion liquid-liquid microextraction. The advantages of high-performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry and universal methods of sample preparation for environmental and food safety monitoring are demonstrated. The possibility of simultaneous determination of pesticides of various classes and products of their transformation using HPLC in combination with high-resolution mass spectrometry and preliminary preparation of samples by the QuEChERS method is shown. Due to the possibility of more accurate masses determination, the method is successfully used in the analysis of parent compounds, their metabolites and is most promising for multicomponent analysis.

Keywords: pesticides, environment, food, extraction and determination.

ВВЕДЕНИЕ

Средства защиты растений интенсивно применяются в сельском хозяйстве для увеличения объемов и качества сельскохозяйственных культур. С 2015 по 2019 гг. в порядке убывания объемов потребления пестицидов лидировали: Китай, США, Аргентина, Таиланд, Бразилия, Италия, Франция, Канада, Япония, Индия [1]. До 80% распыляемых пестицидов поражают нецелевые растения и живые организмы и остаются в экосистемах [2, 3]. Вода, воздух и продукты питания являются основными источниками попадания пестицидов в организм человека и животных. Вредные воздействия на организм могут включать: повреждение тканей и клеток, мутации, развитие онкологических заболеваний и различные физиологические нарушения [3]. Для некоторых представителей, как например хлорпирифос, отмечается генотоксичность. Даже продукт его метаболизма (3,5,6-трихлор-2-пиридинол) представляет потенциальную опасность для здоровья из-за его высокого сродства к молекуле ДНК [4].

С химико-аналитической точки зрения определение пестицидов – сложная задача. Это связано с их количеством и различием физико-химических свойств представителей различных классов, зачастую настолько существенным, что подобрать единый алгоритм пробоподготовки и последующего определения в рамках одного анализа становится просто невозможным. По официальным данным в Российской Федерации (РФ) по состоянию на 26 апреля 2022 г. зарегистрировано 762 разрешенных к применению препаративных форм пестицидов (отдельных и смешанных по действующему веществу), включая регуляторы роста растений [5].

Классификация пестицидов

Пестициды могут классифицироваться в соответствии с химической структурой, происхождением (химические и биопестициды) и целевым организмом (инсектициды, гербициды, фунгициды и т.д.). В данном обзоре

принципиален первый вариант классификации. Основные классы пестицидов: хлорорганические, фосфорорганические, карбаматы, неоникотиноиды и пиретроиды. Гербициды дополнительно включают: хлорацетанилиды (амиды, хлорацетамиды), нитрилы, динитроанилины, феноксикислоты, производные пиридина, триазолы, фенилмочевины, сульфонилмочевины, пиридазины и пиридазины [6]. Чаще всего из синтетических пестицидов используют фосфорорганические (ФОП), карбаматы, пиретроиды, никотиноиды и триазолы, а вплоть до начала 80-х гг. – хлорорганические пестициды (ХОП) [1].

Характеристики пестицидов

Стойкость к разложению. Пестициды поддаются химическому, физическому и биологическому разложению. Тем не менее, ввиду высокой стойкости и растворимости в воде представителей отдельных классов и продуктов их деградации они способны продолжительное время сохраняться в объектах окружающей среды (ООС). Попадая в почву пестициды могут сорбироваться твердыми частицами и становиться временно недоступными для поглощения и разложения, перемещаться в процессе эрозии вместе с частицами почвы, либо трансформироваться в более простые молекулы. При этом изменения в структуре пестицида в процессе фотолиза, гидролиза или микробной деградации приводят к образованию продуктов, которые могут быть более мобильными в ООС и устойчивыми к дальнейшему разложению [7].

Структура (строение). Структура пестицида определяет его взаимодействие с частицами почвы: на отрицательно заряженных поверхностях (глины, оксиды, гидроксиды, гуминовые вещества) сорбируются положительно заряженные частицы, а сорбция анионов высока в тропических почвах [7]. Уникальность тропической агроэкосистемы в принципе влияет на поведение пестицидов в ООС иначе, чем условия экосистем умеренных широт. В случае осадочных отложений, которые становятся резервуарами ксенобиотиков в водной среде, для тропиков характерно усиление перемещения стоков с полей в водохранилища в период сильных дождей, что является определяющим фактором концентрирования в них пестицидов [8].

Гидрофильность/гидрофобность. Не менее важной характеристикой является гидрофильность/ гидрофобность соединений. Адсорбция пестицидов снижается с ростом гидрофильности. Для полярных соединений могут быть и исключения. Примером является глифосат: это полярный гербицид, но благодаря своим амфотерным свойствам он и растворим в воде, и хорошо сорбируется почвой. Для глифосата нормируется суммарное содержание исходного соединения и его основного метаболита аминотилфосфоновой кислоты (АМФК). Однако в ГМ-культурах образуются, кроме того, N-ацетилглифосат и N-ацетил-АМФК и при оценке риска оценивается суммарное содержание глифосата и всех трёх метаболитов [9].

Поведение пестицидов в почве

Свойства почвы также во многом влияют на процессы сорбции и разложения пестицидов. Глинистые почвы более гидрофильны в связи с наличием большого количества гидроксильных групп и обменных катионов.

Кроме того, как и для некоторых антибиотиков, чем выше содержание органического вещества, тем больше сорбция. Адсорбция пестицидов зависит от рН почвы. Удерживание глифосата увеличивается с уменьшением рН, так как адсорбция на отрицательно заряженных поверхностях глины или органических веществ повышается с уменьшением отрицательного заряда молекул [7]. Влажность и температура тоже определяют величину адсорбции пестицидов почвой: она увеличивается при высоком содержании влаги, так как вода облегчает диффузию пестицидов, и уменьшается при повышении температуры [7].

Изменение климатических условий, различия типов почвы, собственные физическо-химические свойства действующих веществ препаратов, а также точечные источники (шламонакопители, склады и могильники агрохимикатов) влияют на баланс пестицидов в пределах водосбора (территории, с которой все поверхностные и грунтовые воды стекают в конкретный водный источник [7].

Поведение пестицидов в воде

Качество воды играет крайне важную роль для всех живых организмов и её загрязнение пестицидами является в настоящее время глобальной проблемой [2]. Для очистки воды от пестицидов предложено множество различных способов. Доступные адсорбенты из лигноцеллюлозы (комплекс из лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы) и хитина/хитозана, способны эффективно очищать воду от пестицидов, а оксиды металлов являются эффективными фотокатализаторами их разрушения [2].

Основным источником загрязнения рек является поверхностный сток, а выщелачивание может привести к загрязнению подземных вод [7]. Дренажный сток является важным источником загрязнения пресных вод пестицидами. Исследование воды подземных источников на содержание пестицидов (на примере атразина и симазина) и продуктов их деградации показало высокую степень трансформации исходных соединений [2].

Поведение пестицидов в воде обусловлено теми же факторами, что и в почве. Во-первых, их физико-химическими свойствами: растворимость, летучесть, устойчивость к абиотическому (гидролиз, фоторазложение) и биотическому (микробная деградация) разложению [7]. Во-вторых, значением рН: ФОП и карбаматы стабильны при рН=5,0 – 7,0, но быстро гидролизуются при рН=7,0 – 10,0, а триазиновые гербициды наиболее стабильны при рН>7,0. И в-третьих, температурой: как правило её повышение приводит к увеличению скорости сольubilизации, адсорбции, испарения и биологической деградации. Важен и состав воды. В работе [2] отмечено, что содержание в воде водоносного горизонта твердого органического углерода приводит к увеличению сорбции пестицидов. Органический углерод является доминирующим компонентом, который действует как сорбент в донных отложениях: при низком содержании органического углерода сорбция полярных пестицидов пропорциональна их катионообменной способности и рН.

Пестициды и продукты их трансформации поглощаются водными организмами двумя способами: пассивным и активным [7]. Активное

поглощение происходит через питание, пассивное – через кожу и жабры. Для растений поглощение может происходить пассивно из воды или воздуха листьями, а также активно из воды корнями. Всё это приводит к биоконцентрации и биоаккумуляции пестицидов [3, 7].

ХОП оказывают негативное воздействие на живые организмы [3]. Их применение запрещено в большинстве стран Северного полушария, но они продолжают использоваться в Юго-Восточной Азии [10]. ХОП отличаются чрезвычайной стойкостью и мигрируют в другие регионы в результате циркуляции воды и переноса морскими течениями. В обзоре [10] показано, что они были обнаружены во всех исследованных с 2000 по 2017 гг. образцах морских организмов отобранных в Японском, Беринговом и Охотском море. Наибольшее накопление ХОП характерно для морских млекопитающих и птиц, занимающих вершину трофической пирамиды. Токсичность ФОП и карбаматов меньше, чем у ХОП и зависит от их структуры. Карбаматы в свою очередь менее токсичны, чем ФОП. Синтетические пиретроиды имитируют действие природных пиретринов, но в отличие от них более устойчивы [11].

Исследователями в работе [12] в образцах рыбы и овощей, отобранных на территории Бангладеш, обнаружены ХОП, ФОП и пиретроиды: в рыбе – альдрин и перметрин, в стручковой фасоли и зеленом перце чили – диметоат, в фасоли и красном амаранте – хлорпирифос, в томатах и баклажанах хиналфос. Неоникотиноиды также обнаруживают во многих фруктах и овощах [13]. Ацетамиприд, паратион-метил, фипронил и их метаболиты, вероятнее всего применяемые для дезинфекции помещений в птицеводстве, обнаружены в курином помёте [14]. В тропических фруктах в количествах, превышающих максимально допустимые уровни (МДУ), найдены карбендазим и имидаклоприд, пропиконазол и дифеноконазол [15], в яйцах – ацетамиприд, пириметанил и сульфон фипронила [16].

Чрезмерное использование и неправильный выбор пестицидов в итоге приводят к высокому содержанию исходных соединений и продуктов их трансформации в продовольственном сырье и продукции. Для гарантий пищевой безопасности потребителей необходим эффективный мониторинг их остаточных содержаний, что возможно лишь с использованием современных химико-аналитических методов.

Современные хроматографические методы, а именно газовая (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), являются «золотым стандартом» для определения пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Они отличаются высокой селективностью и чувствительностью благодаря сочетанию с масс-спектрометрическим детектированием в режиме МС/МС, а также МС-ВР (масс-спектрометрия высокого разрешения), поэтому именно им в данной работе уделено особое внимание. Кроме того, мульти-групповой многокомпонентный анализ необходимый в реальных условиях требует развития и внедрения максимально универсальных методов пробоподготовки, применимых для большинства представителей разных классов пестицидов в различных матрицах.

ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ

Стандартный набор процедур в анализе остаточных пестицидов при подготовке образцов: экстракция, очистка полученных экстрактов, выпаривание и перерастворение. В некоторых случаях перед последующим определением требуется дериватизация. Пробоподготовка определяется природой аналитов, свойствами матрицы и требованиями метода последующего анализа.

Экстракция

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) с использованием ацетонитрила, ацетона, этилацетата и метанола для твердых матриц более универсальна [1]. Основные её недостатки: необходимость больших количеств растворителей и сложность автоматизации. Кроме того, во многих случаях необходима дополнительная очистка экстракта. Для определения пестицидов в продуктах с высоким содержанием жира еще несколько лет назад широко использовалась гель-проникающая хроматография [6]. Она подходит как для полярных, так и для неполярных пестицидов, стабильна, эффективна, возможна её автоматизация, но требуется очень большое количество токсичных органических растворителей, как и в случае с ЖЖЭ.

Сверхкритическая жидкостная экстракция (СЖЭ) пестицидов также применяется для их извлечения из твердых образцов. Сверхкритические жидкости, как например сверхкритический CO_2 , обладают сольватирующей способностью жидкостей, но при этом как газы легче диффундируют вглубь образца и извлекают аналиты. Данный способ обладает многочисленными преимуществами: эффективность, селективность, быстрота, малые объемы растворителя, но также имеет и серьезные недостатки: сложность автоматизации, высокие затраты на оборудование и техническое обслуживание и высокий уровень шума.

Микроэкстракция в одну каплю позволяет извлекать и предварительно концентрировать анализируемые вещества. Микрокапля органического, не смешивающегося с водой растворителя, суспендированная на конце иглы, погружается в раствор образца, затем затягивается обратно в микрошприц [6]. Недостаток метода – нестабильность самой капли, она может «срываться».

Ускоренная экстракция растворителем (ASE) пестицидов с использованием системы жидкостной экстракции под давлением позволяет повысить растворимость аналитов за счет снижения вязкости растворителей при высоких температурах, увеличивает диффузию анализируемых веществ, требует меньше растворителя, автоматизирована, но стоимость оборудования высока. При извлечении неоникотиноидов необходимо учитывать температурные условия, так как увеличение температуры может привести к их термическому разложению [13]. Кроме того, при этом увеличивается и экстракция мешающих компонентов матрицы: каротина и углеводов.

Микроволновая экстракция, благодаря локализованному нагреву матрицы и давлению, более селективна [6]. Однако как показано в работе [13] при извлечении неоникотиноидов из образцов сельскохозяйственных культур и

почвы её эффективность практически такая же как у обычных методов (встряхивание, высокоскоростная гомогенизация).

В некоторых случаях необходима стадия дериватизации, например, определение глифосата или глюфосината методом ВЭЖХ–МС/МС с предварительной дериватизацией флуоренилметилоксикарбонилхлоридом или специальные хроматографические условия (ион-парная хроматография) при определении ионных соединений, таких как циромазин и меламина, этефон или фосэтил [17]. Также проблемы с деградацией исходных соединений в процессе пробоподготовки могут возникать в случае альдикарба, этиофенкарба и метиокарба.

Твердофазная экстракция (ТФЭ) используется в анализе остаточных содержаний пестицидов в основном для подготовки жидких образцов (воды, соков, вин). Очень важен в данном случае выбор подходящего сорбента: оксида алюминия, флорисила, C_{18} , диола, анионо- или катионообменника, диоксида кремния, первичного вторичного амина, графитированного углерода, гидрофильно-липофильного балансного сорбента (HLB) [1, 6]. Кроме того, предложена твердофазная микроэкстракция (МТФЭ) – быстрый, без использования дополнительных растворителей, метод предварительного концентрирования образца на поверхности волокон [18].

Очистка

Чаще всего в анализе пестицидов, как и других органических загрязнителей ООС и продуктов питания, после экстракции требуется очистка образца [13, 19–23]. Это обусловлено необходимостью устранения/снижения матричных помех для дальнейшего селективного и чувствительного определения.

Матричный эффект проявляется в подавлении ионизации аналитов экстрагируемыми совместно с ними компонентами матрицы и приводит к существенной потере чувствительности их определения, снижается точность анализа. Например, для инсектицида монокротофоса в некоторых тропических фруктах снижение сигнала может достигать 80% [17]. Усиление сигнала происходит реже.

При использовании метода УВЭЖХ–МС/МС матричный эффект является критическим фактором. В работе [24] предложена УВЭЖХ–МС/МС-методика определения дифенокназола (триазолы), хлорпирифоса (фосфорорганические соединения), тирама (дитиокарбаматы), карбарила (карбаматы) и пиракlostробина (стробилурины) в тропических фруктах. Предел обнаружения составил 0,16 – 4,4 мкг/кг, степень извлечения – 75,0 – 120,0% [24]. Максимальный матричный эффект отмечен для образцов лонгана («глаз дракона») и бананов, что обусловлено высоким содержанием сахара и низким содержанием воды, минимальный – для папайи. Среди исследованных пестицидов наибольший матричный эффект наблюдался при определении хлорпирифоса, что связано с наличием, как и у других ФОП, групп P=S или P=O, способствующих его адсорбции активными участками инжектора. За ним следуют тирам и дифенокназол. Матричный эффект при определении хлорпирифоса в лонгане значительно снижается по мере увеличения pH. Таким

образом, установлено, что влияние матрицы можно нивелировать, регулируя значение рН и содержание сахара.

На этапе очистки экстрактов в анализе и гидрофильных пестицидов (например, неоникотиноиды) и гидрофобных, эффективны НЛВ-картриджи для ТФЭ на основе сополимера дивинилбензол-N-винилпирролидона. Они подходят для растительного и животноводческого сырья [13]. ТФЭ с адсорбентами двух типов, такими как графитированная сажа с PSA или модифицированным аминопропилом силикагелем, могут одновременно очищать экстракт от пигментов, углеводов и стероидов.

Дисперсионная ТФЭ (ДТФЭ) по сравнению с ТФЭ позволяет использовать меньшие количества растворителя, при этом прекрасно справляется с задачей очистки экстракта и снижения влияния матрицы. Она сочетает в себе процесс гомогенизации образца, разрушения, экстракции, фракционирования и очистки. Для подготовки образцов применяется ДТФЭ с использованием магнитных наночастиц, покрытых полистиролом, и полимеров с двойным молекулярным отпечатком.

Современные подходы в пробоподготовке, сочетающие одновременно извлечение, концентрирование и очистку крайне востребованы.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) характеризуется большей стабильностью и имеет ряд преимуществ перед другими методами очистки и концентрирования аналитов из образцов. Она основана на использовании тройной системы растворителей: водного раствора, содержащего аналиты, не смешивающийся с водой экстрагент и дисперсионный растворитель, смешивающийся как с водой, так и с экстрагентом [13, 25]. Это миниатюрный метод. Экстракционные и диспергирующие растворители одновременно быстро вводятся в жидкую пробу с помощью шприца, в результате образуется микроэмульсия. Поверхность массообмена увеличивается в 10^4 – 10^5 раз за счет высокой степени диспергирования [26]. Аналит извлекается каплями и после центрифугирования анализируется. С 2017 г. развитие ДЖЖМЭ направлено на её автоматизацию и поиск более экологичных экстрагентов (ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей).

Добиться универсальности пробоподготовки для разных классов пестицидов и матриц сложно. Как уже было сказано их физико-химические свойства могут значительно отличаться, и определяющую роль в данном случае играют полярность и летучесть.

В этом направлении прорывом стала разработка метода *дисперсионной твердофазной экстракции QuEChERS* (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный) [1, 17, 27]. Основные этапы предполагают: начальную экстракцию органическим растворителем, последующее разделение при добавлении солей и очистку. В оригинальном методе смесь экстракта с ацетонитрилом (1 мл), первично-вторичным амином (PSA) (25 мг) и безводный $MgSO_4$ (150 мг) встряхивают вручную или центрифугируют [13]. Добавление сорбента C_{18} вместе с PSA приводит к улучшению очистки экстрактов, графитированная сажа позволяет

уменьшить содержание хлорофилла и каротиноидов при необходимости анализа продуктов богатых данными соединениями, а использование буфера предотвращает разложение некоторых пестицидов. За последнее время метод был существенно модифицирован. Предложена стадия щелочного гидролиза для пестицидов с кислотными свойствами, замораживание для образцов с высоким содержанием жира и новые более эффективные сорбенты [27]. Например, ZrO_2 , модифицированный силикагелем, оказался высокоэффективен для удаления липидов [13].

Возможности современных методов, их чувствительность и селективность, позволяют значительно упростить этап подготовки образца. Разбавление экстрактов, как правило водой, снижает матричные эффекты и является простым способом улучшения аналитических характеристик методики одновременного определения различных классов загрязнителей в пищевой продукции [28]. Если влияние матрицы не удастся устранить, то используется метод добавок или изотопно-меченные внутренние стандарты. Однако, просто структурные аналоги не гарантируют правильный результат, а изотопно-меченные могут оказаться коммерчески недоступны и очень дороги.

Пока очень мало исследований, в которых QuEChERS сочетается с другими методами предварительного концентрирования. Этот аспект может стать задачей будущих исследований по повышению селективности и эффективности экстракции [27]. Сочетание QuEChERS и ДЖЖМЭ в этом случае – один из вариантов [29].

Наиболее же перспективным в свете развития инструментов химического анализа и появления сочетания ВЭЖХ с масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ–МС-ВР) является разбавление анализируемой пробы деионизированной водой. Эта простая и доступная операция в процессе пробоподготовки позволяет существенно нивелировать матричный эффект и практически не требует дополнительных финансовых и временных затрат [30].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ООС И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Основная тенденция в анализе пестицидов – снижение значений пределов определения. Это связано с соответствующим снижением МДУ в ООС и продуктах питания: в некоторых случаях на уровне 10 – 50 нг/г, и ниже, если речь идет о детском питании [17]. Приоритетной остается и потребность в методиках определения одновременно большого количества действующих веществ пестицидных препаратов [31]. Их ассортимент непрерывно расширяется, а оценка риска и пересмотр МДУ приводит к ужесточению правил контроля, хотя ввиду глобальных различий в законодательстве наличие максимально-допустимых значений остаточных содержаний не всегда гарантируют безопасность потребителей [3].

Выбор метода анализа

Особенности строения и физико-химические свойства пестицидов определяют не только выбор метода пробоподготовки, но и непосредственно анализа.

Хлорорганические пестициды представляют собой летучие, липофильные соединения с высокой способностью к биоаккумуляции [32], и как было сказано ранее отличающиеся стойкостью в объектах окружающей среды (ООС). Наиболее подходящими являются газовая хроматография (ГХ) с электронно-захватным (ЭЗД) и пламенно-ионизационным (ПИД) детектированием [1, 33], а также газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ–МС и ГХ–МС/МС) [11]. Возможно использование высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), но в таком случае необходима предварительная дериватизация соединений, которая может привести к существенным количественным потерям аналитов. Одновременное определение неполярных ХОП и феноксикислот в воде возможно методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием (МС) без дериватизации, когда жидкие образцы вводят непосредственно в источник электронной ионизации [33].

Современные поколения пестицидов (ФОП, карбаматы, синтетические пиретроиды, неоникотиноиды, триазины и триазолы, производные имидазола) более полярны и менее устойчивы в ООС чем ХОП, для них предпочтительны методы ВЭЖХ и капиллярный электрофорез (КЭ) [1, 11, 34], хотя для определения ФОП применяется и газовая хроматография [35]. Метод иммуноферментного анализа (ИФА) подходит для определения пестицидов различных классов, и полярных, и неполярных, но он является скрининговым, поэтому зачастую в случае обнаружения потребуется подтверждение результата [11, 18]. Значительные успехи достигнуты в разработке более точных и чувствительных методик поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) [36]. Газовая, и жидкостная хроматография, как и иммуноферментный анализ, относятся к традиционным методам определения остаточных содержаний пестицидов в ООС и продуктах питания, но в последнее время широкое распространение получили биосенсоры и сенсоры с использованием молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) [11].

N-метилкарбаматы – это системные инсектициды с умеренной полярностью и низкой термостойкостью, по этим причинам для определения больше подходят методы на основе ВЭЖХ, чем ГХ. Метаболизм альдикарба включает окисление до сульфоксида и сульфона альдикарба, более токсичных и устойчивых, чем исходное соединение [33]. Изначально было предложено скрининговое определение карбаматов методом жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием (ФЛД), предполагавшее постколлоночный гидролиз и дериватизацию. Позже в анализе фенил-*N*-метилкарбаматов и продуктов их гидролиза в качестве подтверждающего был предложен метод ВЭЖХ–МС/МС, где карбаматы определяли в режиме положительных ионов для протонированных молекулярных ионов $[M+H]^+$, а продукты трансформации в отрицательном режиме для ионов $[M-H]^-$ [33].

Неоникотиноиды (имидаклоприд, ацетамиприд, нитенпиром, тиаметоксам, тиаклоприд, клотианидин и динотефуран) являются, как и ФОП, в настоящее время наиболее широко используемыми в мире инсектицидами. Они отличаются высокой растворимостью в воде, для их извлечения самым подходящим экстрагентом является ацетонитрил [13]. Он хорошо смешивается

с водой, а кроме того, уменьшает совместную экстракцию жиров и пигментов и легко отделяется от воды при добавлении солей. Методы, основанные на ВЭЖХ эффективнее для определения неоникотиноидов, чем газовая хроматография.

Для определения *фосфорорганических пестицидов* разработаны методики и на основе ГХ, и ВЭЖХ [37]. ФОП и пиретроиды, как правило, существуют в форме легко разлагаемых сложных эфиров [11]. Но в отличие от пиретроидов большинство ФОП являются не только летучими, но и термически стабильными, поэтому возможно их определение и с помощью газовой хроматографии [35].

Продукты трансформации пестицидов

В процессе трансформации (фоторазложения, окисления, гидролиза или биотрансформации) пестициды образуют продукты, как правило более полярные, чем исходные соединения, поэтому для них также подходит ВЭЖХ с различными вариантами детектирования: ФЛД, МС, ультрафиолетовым (УФ), диодно-матричным (ДМД) [1]. На сегодняшний день разработано огромное количество методик определения пестицидов на основе ГХ и ВЭЖХ. При этом ультравысокоэффективная жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (УВЭЖХ–МС/МС) широко применяется в анализе пестицидов и продуктов их разложения и обеспечивает более быстрое разделение аналитов и низкие пределы определения [16, 33, 38–44].

Одновременное определение пестицидов разных классов

Предложена ГХ–МС-методика обнаружения и определения шести неполярных пестицидов накапливающиеся в жировых тканях КРС, овец и коз, включая пиретроиды (циперметрин, дельтаметрин), ХОП (гексахлорбензол, α -гексахлорциклогексан) и ФОП (хлорпирифос, фенитротин) с пробоподготовкой QuEChERS [45]. Предел определения составил 0,0052 – 0,014 мг/кг, степень извлечения – 81,5 – 98,6%. Преобладающим соединением в 150 исследованных образцах жира КРС оказался гексахлорбензол (0,236 мг/кг), овец и коз – дельтаметрин (0,248 и 0,122 мг/кг соответственно). Кипячение существенно снижало концентрацию пестицидов ($P < 0,05$), особенно пиретроидов. ГХ–МС в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM – Selected Ion Monitoring) обеспечивает бóльшую чувствительность, чем полное сканирование после электронной ионизации, однако в большинстве случаев необходимой селективности и чувствительности можно добиться лишь с использованием тандемной масс-спектрометрии (МС/МС) [31].

Для решения задач мониторинга остаточного содержания пестицидов необходимы максимально универсальные методы пробоподготовки и анализа (табл. 1).

Таблица 1. Определение пестицидов в ООС, продовольственном сырье и пищевой продукции

Table 1. Determination of pesticides in environment, raw materials and food

Количество пестицидов	Объект анализа, пробоподготовка, степень извлечения, (%)	Метод определения	Особенности извлечения/разделения/определения	Предел обнаружения	Предел определения	Литература Год
72	Морковь, кукуруза, дыня, рис, табак, соя, силос, маниока, салат-латук, пшеница; Гомогенизация с сухим льдом, QuEChERS, 70,0–120,0	УВЭЖХ–МС/МС, Acquity UPLC BEN C18 (50×2,1 мм, 1,7 мкм)	Режим SRM, стандартная добавка	4,8–48,0 мкг/кг	16,0–160,0 мкг/кг	[38] 2017
340	Рыба (мышечная ткань и печень); QuEChERS, 70,0–120,0	ВЭЖХ–МС/МС, KINETEX C18 (2,1×100 мм, 2,6 мкм)	Режим MRM	0,05–1,2 мкг/кг		[46] 2017
16	Салат-латук; QuEChERS, 70,0–120,0	ВЭЖХ–МС/МС, XTerra MS C18 (100×3,0 мм, 3,5 мкм)	Экстракция под действием микроволнового излучения	-	5,0–3200,0 мкг/кг	[47] 2017
98	Артишок; QuEChERS, 70,0–120,0	ВЭЖХ–МС/МС, ZORBAX Eclipse XDB-C18 (150×4,6 мм, 5 мкм) ГХ–МС, TR-5MS Thermo (30 м×0,25 мм, 0,25 мкм)	-	-	<МДУ	[48] 2017
59	Природные воды;	УВЭЖХ–МС-ВР, ACQUITY UPLC BEN C18 (50×2,1 мм, 1,7 мкм)	Фильтрация / электрораспылительная ионизация	0,01–10,0 нг/мл	-	[49] 2018

Продолжение таблицы 1.

252	Поверхностные воды; автоматизированная ТФЭ, 70,0–130,0 (для 73% соединений на уровне 10 нг/л)	ВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap), Accucore aQ C18 (100×2,1 мм, 2,6 мкм)	ОФ-колонка	-	<5 нг/л для 204 соединений	[50] 2018
13	Сладкий перец; QuEChERS, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, Nova-Pak C18 (150× 3,9 мм, 4 мкм)	Цитратный буфер при реализации QuEChERS	-	1,0–400,0 мкг/кг	[51] 2018
49	Киви; QuEChERS, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, YMC-Pack Pro C8 (150×4,6 мм, 3 мкм)	-	0,001 – 0,002 мг/кг	<МДУ (кроме пиракло- стробина, карбендазима)	[52] 2018
46	Растительные масла; ЖЖЭ, ТФЭ-очистка, 0,0 – 120,0	ГХ–МС/МС, HP-5 MS UI (30 м× 0,25 мм, 0,25 мкм)	Очистка на картридже для удаления липидов	-	1,0 нг/г	[20] 2019
13	Почва, вода; QuEChERS, ТФЭ, 74,0 – 111,0, 77,0 – 117,0	УВЭЖХ–МС/МС, Zorbax Eclipse Plus C18 (2,1×50 мм, 1,8 мкм)	-	0,03 – 0,4 нг/г, 0,1 – 10,0 нг/л	-	[39] 2019
207	Мёд; QuEChERS, 70,0–120,0 (для 98% соединений)	ГХ–МС/МС, HP-5 MS UI (30 м× 0,25 мм, 0,25 мкм), ВЭЖХ–МС/МС, Luna Phenyl-Hexyl (2,0×150 мм, 3 мкм)	-	-	1,0 – 10,0 мкг/кг	[53] 2019
608	Чай; ДТФЭ, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС-ВР, Accucore aQ C18 (150 × 2,1 мм, 2,6 мкм)	Низкотемпературная очистка от кофеина (АЦН/Н ₂ О)	-	<10,0 мкг/кг	[54] 2019

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Продолжение таблицы 1.

569	Жимолость; QuEChERS, 70,0 – 120,0	УВЭЖХ–МС-ВП (Orbitrap), InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (3,0× 150 мм, 2,7 мкм)	Полное сканирова-ние в режиме сбора данных (MS/ddMS ²)	-	10,0 мкг/кг (для 91% соединений)	[55] 2019
25	Молоко и молочная продукция; QuEChERS, 72,5 – 120,0	ГХ–МС, HP-5MS (15 м × 0,25 мм, 0,25 мкм)	-	-	<МДУ	[56] 2019
373	Пчелиный воск; ЖЖЭ, ДФЭ-очистка, фильтрация, 88,0 – 110,0	ВЭЖХ–МС/МС, ГХ– МС/МС	-	-	20 мкг/кг для большинства соединений	[19] 2020
733	Фрукты и овощи; ЖЖЭ, ДФЭ-очистка, 60,0 – 120,0 (для 488 соединений)	ВЭЖХ–МС-ВП, ГХ–МС-ВП	Добавление высаливателей при экстракции/ Скрининг	10,0 мкг/кг	-	[21] 2020
17	Природная и водопроводная вода; ДЖЖМЭ, 91,05 – 105,38	ГХ–МС, HP-5MS (30 м×0,25 мм, 0,25 мкм)	Экстракция стимулиро- валась образованием СО ₂	0,003 – 0,015 мкг/л	-	[50] 2020
126	Курица; QuEChERS, 71,38 – 120,43	УВЭЖХ–МС-ВП, Poroshell 120 EC-C18 (2,1×100 мм, 2,7 мкм)	-	<5,0 мкг/кг	<10,0 мкг/кг	[57] 2020
218	Почва; QuEChERS, 70,0 – 120,0 для 198 аналитов	ВЭЖХ–МС/МС, Poroshell 120 EC-C18 (2,1× 100 мм, 2,7 мкм), ГХ–МС/МС, 15 м ×0,25 мм, 0,25 мкм)	Тройной квадруполь, работающий в режимах положительной и отрицательной ионизации	0,024 – 6,25 нг/г	-	[58] 2021
176	Жиросодержащие продукты; QuEChERS, 55,0 – 94,0	ГХ–МС/МС, J&W VF- 5MS (15 м × 0,25 мм, 0,25 мкм)	-	-	5,0 – 50,0 мкг/кг	[59] 2021

Продолжение таблицы 1.

66	Креветки и рыба; QuEChERS, 70,0–125,0	ВЭЖХ–МС/МС, XSELECT HSS C18 (2,1×150 мм, 3,5 мкм)	-	<5,0 мкг/кг	<10,0 мкг/кг	[60] 2021
129	Говядина; QuEChERS, 70,51–128,12	УВЭЖХ–МС-ВП, Poroshell 120 EC-C18 (2,1×100 мм, 2,7 мкм)	-	0,001 – 3,54 мкг/кг	0,003 – 11,37 мкг/кг	[61] 2021
201	Тропические фрукты и овощи; QuEChERS, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap), Accucore aQ (100×2,1 мм, 2,6 мкм)	-	-	0,01 мг/кг для 92% аналитов	[15] 2022
330	Грунтовые и поверхностные воды; автоматизированная ТФЭ, 60,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, Ascentis Express C18 (100×3 мм, 2,7 мкм)	рН=7 (критический фактор при экстракции)	-	≈10 нг/мл	[62] 2022
42	Оливки, семена подсолнечника; QuEChERS, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, Purospher STAR RP- 18e (2,1× 150 мм, 2 мкм)	-	0,01 – 18,0 нг/г	0,03 – 59,0 нг/г	[63] 2022

Примечание: АЦН – ацетонитрил;

МС-ВП – времяпролётный масс-детектор;

MRM – Multiple Reaction Monitoring (режим мониторинга множественных реакций);

SRM – Selected Reaction Monitoring (режим мониторинга выбранных реакций)

Так, для одновременного определения 72 пестицидов (представителей триазинов, триазолов, карбаматов и тиокарбаматов, ФОП, арилоксиалканкарбоновых и хинолинкарбоновых кислот, стробилуринов, производных пиридина, пиридазина, пиразола, имидазола, мочевины и урацила, оксатиинон, бензотиадиазонов, пиримидинил(тио)бензоатов, изоксазолидинонов, арилоксифеноксипропионатов, неоникотиноидов, фениламидов, дифениловых и сульфитных эфиров, триазолпиримидинов, триазолобензотиазолов, динитроанилинов, анилидов, циклогексадион оксимов, хлорфенилов) в растительной продукции разработана УВЭЖХ–МС/МС методика с пробоподготовкой QuEChERS [38]. Предотвращения разрушения аналитов на стадии гомогенизации добивались использованием сухого льда, степень извлечения составила 70,0 – 120,0%, предел обнаружения – 4,8 – 48,0 мкг/кг, определения – 16,0 – 160,0 мкг/кг. Метод стандартной добавки с одним уровнем концентрации для количественной оценки содержания пестицидов показал наилучшие результаты в сравнении с матричной и другими стандартными калибровками. Данный подход предполагает использование меньшего количества дорогостоящих стандартных образцов, не требует контроля стабильности градуировочных характеристик, повышает точность определения и нивелирует матричный эффект [30].

ДЖЖМЭ, стимулируемая химической реакцией, использована при подготовке образцов воды с последующим ГХ–МС определением 17 пестицидов (ФОП, триазолы, оксидазолы, пиретроиды, имидазолы, арилоксифеноксипропионаты, ариаминопропионовые кислоты, ювеноиды) [50]. Образование пузырьков CO₂ в процессе нейтрализации щавелевой кислоты бикарбонатом натрия повышает эффективность экстракции за счёт увеличения контактной площади поверхности между экстрагентом и водным образцом, как и мелкие капли диспергирующего растворителя в классическом варианте ДЖММЭ. Достигнута высокая степень извлечения аналитов (91,05 – 105,38%) и низкие пределы обнаружения (0,003 – 0,015 мкг/л).

Сочетание QuEChERS и ВЭЖХ–МС/МС с тройным квадруполом, работающим в режимах положительной и отрицательной ионизации, позволяет определять одновременно пестициды (неоникотиноиды, стробилурины, бензимидазолы, ФОП, производные фенилмочевины, триазолы) и лекарственные препараты в почве [64]. Аналогичный подход предложен для ВЭЖХ–МС/МС и ГХ–МС/МС определения в почве 218 пестицидов [58]. В анализе пищевых продуктов пробоподготовка QuEChERS для определения сотен пестицидов является стандартизированной официальной процедурой [65]. Подход широко используется при подготовке образцов для дальнейшего одновременного определения пестицидов различных классов (табл. 1). Установлено, что природный сорбент хитин, используемый при модификации классической процедуры, эффективно снижает влияние матрицы с высоким содержанием жира без потери извлечения липофильных ХОП и некоторых пиретроидов [46]. Автоматизированная ТФЭ предложена в работе [62] для извлечения 330 пестицидов из образцов воды и их дальнейшего определения

методом ВЭЖХ–МС/МС. Предел определения при 200-кратном концентрировании – на уровне 10,0 нг/мл.

Методика УВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap) с пробоподготовкой QuEChERS разработана для определения 569 пестицидов с различными физико-химическими свойствами в жимолости с пределом определения 10,0 мкг/кг [55]. ВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap) предложена для одновременного количественного скрининга 252 пестицидов в поверхностных водах [66]. Автоматизированная ТФЭ позволила сконцентрировать пестициды из 200 мл образцов и использовать существенно меньшие количества токсичных растворителей, чем стандартная процедура. Предел обнаружения для большинства соединений составил менее 5 нг/л. Кроме 33 пестицидов (арилоксиалканкарбоновые кислоты, триазины, триазолы и триазины, стробилурины, карбаматы, бензотиазины, карбоксамиды, бензимидазолы, изоксазолидиноны, неоникотиноиды, хлорацетамиды, морфолины, производные мочевины, гидроксанилиды, бензофураны, бензамиды) в пробах речной воды обнаружены лекарственные препараты для ветеринарного применения (антибиотики и нестероидные противовоспалительные). Возможность полного сканирования с высоким разрешением (MS/ddMS²), обеспечиваемая Orbitrap, позволила обнаружить высокополярный цирмазин в рамках пост-целевого анализа. ВЭЖХ– и УВЭЖХ–МС-ВР реализуются либо с применением времяпролётного масс-детектора, либо Orbitrap [67]. МС-ВР позволяет извлекать любой интересующий ион, обнаруживать соединения, для которых отсутствуют стандарты и проводить ретроспективный анализ.

УВЭЖХ–МС-ВР методика предложена для определения 59 пестицидов различных классов в природной воде без пробоподготовки [49]. Для пестицидов кислотного характера (производных бензойной, арилоксиалканкарбоновых кислот, урацила и пиридина) не наблюдали матричного эффекта в минеральной и артезианской водах. Для неоникотиноидов он был незначительным. При определении производных триазина, мочевины, триазинов и ФОП наблюдали значительный матричный эффект, который снижали путем разбавления анализируемой пробы деионизированной водой, либо приготовлением градуировочных растворов на аналогичной воде, не содержащей аналитов. Однако более эффективным способом оказалось использование метода стандартной добавки.

Показана возможность прямого одновременного определения в природных водах производных мочевины, триазинов, триазолов, имидазолов, карбаматов, триазинов, бензамидов, пиридазинов, ФОП методом электрораспылительной ионизации / МС-ВР [68]. Подготовка образца предполагает только фильтрацию или разбавление деионизированной водой в 5–10 раз и подкисление муравьиной кислотой. Устранение матричного эффекта возможно методом стандартной добавки. Предел обнаружения 0,01 – 0,5 нг/мл, определения – 0,04 – 2,0 нг/мл.

Единая пробоподготовка, сочетающая ЖЖЭ смесью ацетонитрил/этилацетат с ДТФЭ-очисткой, применена для определения 373

пестицидов методами ВЭЖХ– и ГХ–МС/МС на уровне 20,0 – 100,0 мкг/кг в пчелином воске – одной из самых сложных матриц [19].

В работе [69] описаны методики идентификации и определения в общей сложности 790 пестицидов в продукции животноводства и 450 – в питьевой воде с предварительной жидкостной экстракцией и ТФЭ-очисткой:

– **Методом ГХ–МС:**

- 511 – в жидком и сухом молоке (предел определения составил 0,0008–0,4 мг/л и 0,0042 – 2,0 мг/кг);
- 485 – в фугу, угре и креветках (предел определения – 0,0025 – 0,6 мг/кг);
- 497 – в мёде, фруктовых соках и винах (предел обнаружения – 0,001 – 0,3 мг/кг);
- 478 – в мышечной ткани животных (предел обнаружения – 0,0025 – 0,3000 мг/кг).

– **Методом ВЭЖХ–МС/МС:**

- 493 – в жидком и сухом молоке (предел определения – 0,01 мкг/л – 2,41 мг/л и 0,04 мкг/кг – 8,04 мг/кг);
- 450 – в фугу, угре и креветках (0,02 мкг/кг – 0,195 мг/кг);
- 486 – в мёде (0,01 мкг/кг–3,34 мг/л);
- 461 – в мышечной ткани животных (0,04 мкг/кг–4,82 мг/кг);
- 450 – в питьевой воде (0,01 мкг/л–0,065 мг/л).

Одновременное определение исходных соединений и продуктов их трансформации

В настоящее время всё бóльшее внимание уделяется методикам одновременного определения исходных соединений и их метаболитов / продуктов деградации (табл. 2).

Методика, предложенная в работе [76] позволяет не только определять остаточные содержания исходных соединений, но и получить представление об изменениях профиля их метаболитов в связи с изменением климата. Это в настоящее время одно из самых востребованных направлений в разработке методик идентификации и определения пестицидов, так как продукты их трансформации зачастую высокотоксичны, а сам процесс трансформации настолько зависим от климатических условий и особенностей почвы, что для разных регионов метаболический профиль пестицидов будет существенно различаться, соответственно риск здоровью потребителей от поступления их с продуктами питания, также будет различен.

Мульти-групповой многокомпонентный анализ

Однако, самое актуальное направление развития средств и методов аналитического контроля – это определение не одной группы загрязнителей в ООС и продуктах питания, а мульти-групповой многокомпонентный анализ с минимальной пробоподготовкой. Разрабатываемые методики позволяют одновременно определять пестициды, антибиотики, гормоны, седативные препараты, микотоксины и другие загрязнители органической природы, а кроме того, и их метаболиты. Пока в решении этой задачи более востребована УВЭЖХ–МС/МС (табл. 3).

Таблица 2. Определение пестицидов и продуктов их трансформации в ООС и продовольственном сырье**Table 2.** Determination of pesticides and transformation products in environment and food raw materials

Пестициды и продукты их трансформации	Объект анализа, пробоподготовка, степень извлечения, (%)	Метод определения	Особенности разделения/определения	Предел обнаружения	Предел определения	Литература Год
Тиодикарб и его метаболит	Мясо, яйца, молоко; ЖЖЭ, ТФЭ-очистка, 74,80 – 12,80	ВЭЖХ–ФЛД Luna C18 (4,6× 250 мм, 5 мкм)	-	0,0013 мг/кг	0,004 мг/кг	[22] 2017
58 пестицидов и метаболитов	Яйца; QuEChERS, 74,4 – 115,2	УВЭЖХ–МС/МС, Eclipse XDB-C18 (2,1×150 мм, 3,5 мкм)	Фильтр на основе QuEChERS	0,1 – 1,0 мкг/кг	0,2 – 5,0 мкг/кг	[16] 2019
ТН, БТЛ, ГЦ, ТЛ, ФОП и их метаболиты	Вода; ТФЭ, 76,0 – 97,0	ВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap), Accucore AQ (150×2,1 мм, 2,6 мкм)	Полное сканирование в режиме сбора данных (MS/ddMS ²)	0,001 – 41,27 нг/л	0,004 – 165,08 нг/л	[70] 2019
5 метаболитов ПТ	Вода; ЖЖМЭ, 82,38 – 117,39	ВЭЖХ–МС/МС, Inspire C18 (25 см × 4,6 мм, 5 мкм)	Экстракция с добавлением высаливателей	0,001 – 0,02 нг/мл	0,01 – 0,1 нг/мл	[71] 2019
267 пестицидов и метаболитов	Фрукты, овощи, рис, соя; QuEChERS, 70,0 – 130,0	УВЭЖХ–МС/МС, CAPCELL CORE-C18 (100×2,1 мм, 2,7 мкм)	-	-	0,002 – 0,006 мг/кг	[43] 2020
5 метаболитов хлорталонила	Почва, грунтовые воды; QuEChERS, ~100,0	УВЭЖХ–МС/МС, Acquity UPLC HSS T3 (2,1×100 мм, 1,8 мкм)	-	0,15 нг/г, 0,002 нг/мл	0,5 мкг/кг, 5,0 – 10,0 нг/л	[42] 2021
5 пестицидов и 5 продуктов деградации	Картофель; ДТФЭ, 70,0 – 96,0	УВЭЖХ–МС/МС, TSKgel ODS-100V (4,6× 150 мм, 5 мкм)	-	-	0,002 – 0,051 мг/кг	[44] 2021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Продолжение таблицы 2.

267 пестицидов, метаболитов, ПХБ	Перга; QuEChERS, 70,0 – 120,0 (для 97% соединений)	ВЭЖХ–МС/МС, Luna Phenyl-Hexyl (150×2,0 мм, 3 мкм), ГХ–МС/МС, HP-5 MS UI (30 м×0,25 мм, 0,25 мкм)	Общий протокол первого этапа ДТФЭ для ГХ и ВЭЖХ	0,0003 – 0,033 мг/кг	0,001 – 0,1 мг/кг	[72] 2021
Фипронил и его метаболиты	Яйца; ДТФЭ, 80,6 – 95,3	УВЭЖХ–МС-ВР, Accucore aQ (2,1×150 мм, 2,6 мкм)	Сорбция на поверхности магнитных наночастиц	0,002 – 0,004 мкг/кг	0,006 – 0,010 мкг/кг	[73] 2021
20 пестицидов и метаболитов	Чай; QuEChERS, 74,0 – 111,0	УВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap), Accucore aQ (2,1×150 мм, 2,6 мкм)	Картридж на основе QuEChERS / MS/ddMS ²	0,001 – 0,002 мг/кг	0,002 – 0,01 мг/кг	[74] 2021
244 пестицида и метаболита	Овощи и фрукты; QuEChERS, 70,0 – 120,0 (для большинства соединений)	ВЭЖХ–МС-ВР (Orbitrap), AccucoreTM C8 (100×2,1 мм, 2,6 мкм)	Полное сканирование в режиме сбора данных (MS/ddMS ²)	-	0,01 – 0,1 мг/кг	[75] 2021
Ацетохлор и его метаболиты	Соя, кукуруза; ЖЖЭ, ТФЭ-очистка, 82,0 – 92,0%	ВЭЖХ–МС/МС, InertSustain C18 (150×2,1 мм, 3 мкм)	-	-	0,001 – 0,01 мг/кг	[23] 2022

Примечание: БТЛ – бензотиазолы;

ГЦ – гетероциклы;

ПТ – пиретроиды;

ПХБ – полихлорированные бифенилы;

ТЛ – триазолы;

ТН – триазины

Таблица 3. Одновременное определение пестицидов и других загрязнителей в ООС, кормах для животных и продуктах питания**Table 3.** Simultaneous determination of pesticides and other contaminants in environment, feed and food

Количество пестицидов	Объект анализа, пробоподготовка, степень извлечения (%)	Метод определения	Особенности извлечения/разделения/определения	Предел определения	Литература Год
200 + 65 токсикантов	Мясо; QuEChERS, 70,0 – 120,0%	УВЭЖХ–МС/МС, ВЕН C18 (100×2,1 мм, 1,7 мкм), ГХ–МС/МС (15 м×0,53 мм, 1,0 мкм)	Автоматизируемая роботизированная очистка перед ГХ–МС/МС	<5,0 нг/г	[40] 2018
117 + 30 микотоксинов	Кофе; QuEChERS, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, Waters ВЕН C18 (100×2,1 мм, 1,7 мкм)	Режим MRM	10,0 – 50,0 мкг/кг	[77] 2018
350 + 16 микотоксинов, алкалоиды, метаболиты	Зерновые; ЖЖЭ, 70,0 – 120,0	ВЭЖХ–МС/МС, YMC Pack Diol (100 мкм × 2,1 мм, 5 мкм), Phenomenex Synergi Fusion RP C18 (100×2 мм, 2,5 мкм)	Двумерная ВЭЖХ/изотопно-меченные внутренние стандарты	0,005 – 0,01 мг/кг	[78] 2019
13 + 13 микотоксинов + 48 лекарственных препаратов	Яйца; QuEChERS, 60,5 – 114,6	УВЭЖХ–МС/МС, Shim-pack XR-ODS III (150×2,0 мм, 2,2 мкм)	Сорбция на поверхности магнитных наночастиц	0,1 – 17,3 мкг/кг	[79] 2019
238 + 78 лекарственных препаратов	Молоко; QuEChERS; 70,0 – 120,0	УБЖХ–МС/МС, Atlantis T3 (100×2,1 мм, 5 мкм), ГХ-МС/МС, HP-5 MS (30 м × 250 мкм, 0,25 мкм)	-	0,02 – 25,0 нг/г	[80] 2019
>1200 загрязнителей, в т.ч. 504 пестицида	Корма для животных; QuEChERS, 60,0–140,0 (для 60 и 79% соединений в кормах для КРС и кур соответственно)	ВЭЖХ–МС/МС, Kinetex UHPLC C18- (2,1×100 мм, 1,7 мкм)	-	1,0 – 10,0 мкг/кг	[76] 2020

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Продолжение таблицы 3.

291 загрязнитель, в т.ч. 27 пестицидов	Протеиновый порошок; ЖЖЭ, ТФЭ-очистка, низкотемпературная фильтрация, 65,6 – 142,2	УВЭЖХ–МС/МС, Acquity HSS-T3 (100×2,1 мм, 1,8 мкм)	-	0,1 – 50,0 мкг/кг	[81] 2020
209 загрязнителей, в т.ч. пестициды	Молоко; QuEChERS, 51,20 – 129,76	УВЭЖХ–МС/МС, ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (3,0×150 мм, 1,8 мкм)	Гибридная квадрупольно– линейная ионная ловушка	0,05 – 5,0 мкг/кг	[41] 2022
13 + 14 лекарственных препаратов	Сельскохозяйственная почва; QuEChERS, >70,0	ВЭЖХ–МС/МС, Zorbax Eclipse Plus C8 (2,1×100 мм, 1,8 мкм)	Тройной квадруполь, работающий в режимах положительной и отрицательной ионизации	0,05 нг/г	[64] 2021
65 + 41 лекарственный препарат	Рыба; QuEChERS; 56,0 – 115,0	УВЭЖХ–МС/МС, Eclipse Plus C18 (2,1× 100 мм, 1,8 мкм)	-	0,02 – 3,74 мкг/кг	[82] 2021
337 загрязнителей, в т.ч. 283 пестицида	Детские молочные смеси; QuEChERS, 83,0 – 118,0	УВЭЖХ–МС-VP (Orbitrap), Kinetex Biphenyl (2,1× 100 мм, 2,6 мкм)	Ретроспективный анализ после определения микотоксинов и лекарственных препаратов для животных	0,049 – 0,39 нг/мл	[83] 2022

И хотя тандемные квадрупольные приборы обеспечивают достаточную чувствительность, скорость и селективность вероятнее всего в перспективе станут ограничением данного метода и ВЭЖХ–МС-ВР займёт ключевую позицию в анализе ООС и пищевой продукции.

Таким образом, большинство работ в области разработки современных аналитических методик в настоящее время сосредоточено на поиске универсальных способов подготовки образцов и последующего анализа объектов окружающей среды и пищевой продукции, позволяющих одновременно определять пестициды разных классов, продукты их трансформации и другие загрязнители на уровне их остаточных содержаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ГХ– и ВЭЖХ– и УВЭЖХ–МС/МС в анализе пестицидов практически вытеснили хроматографические методы с ФЛД, УФ и ДМД. Кроме того, широкое признание уже нашел тройной квадруполь, работающий в режиме мониторинга выбранных реакций (SRM – Selected Reaction Monitoring) [17]. Масс-спектрометрия высокого разрешения в принципе становится всё более значимой, что связано с возможностью более точного определения масс.

Хотя не существует абсолютно универсального метода, который можно применить к представителям всех классов пестицидов во всех матрицах, на сегодняшний день максимально близкой к решению этой задачи является ВЭЖХ–МС-ВР с возможностью полного сканирования в режиме сбора данных (Orbitrap) и пробоподготовкой QuEChERS.

Для определения, как исходных соединений, так и их метаболитов наибольший интерес также представляет ВЭЖХ–МС-ВР. Из-за широкого спектра загрязнителей, а именно пестицидов, лекарственных препаратов, природных токсинов, продуктов их деградации, которые могут присутствовать в ООС и пищевой продукции, эффективным подходом в их мониторинге (и экологическом, и пищевом) является применение методик одновременного определения как можно большего количества соединений в рамках одного анализа [31]. Преимущества, предоставляемые МС-ВР (времяпролётная и Orbitrap) по сравнению с классической тандемной МС, значительны, включая сбор полноспектральных данных с высокой точностью. Она подходит и для скрининга, и для подтверждающего анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Narendaran S., Meyyanathan S.N., Babu B. (2020). Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. *Food Res. Int.*, 133, 109141. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109141>

2. Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.N. (2021). Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 797, 149134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>
3. de O Gomes H., Menezes J.M., da Costa J.G., Coutinho H.D., Teixeira R.N., do Nascimento R.F. (2020). A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 197, 110627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110627>
4. Shabbir M., Singh M., Maiti S., Saha S. K. (2021). Organophosphate pesticide (Chlorpyrifos): Environmental menace; study reveals genotoxicity on plant and animal cells. *Environmental Challenges*, 5, 100313. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100313>
5. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов по состоянию на 26 апреля 2022 г. <https://mcx.gov.ru/ministry/departments/departament-rastenievodstva-mekhanizatsii-khimizatsii-i-zashchity-rasteniy/industry-information/info-gosudarstvennaya-usluga-pogosudarstvennoy-registratsii-pestitsidov-i-agrokhimikatov/?ysclid=13b5osgyil> (дата обращения 17.05.2022).
6. Tuzimski T. (2019). *Herbicides and Pesticides*. In book *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*. Academic Press. P. 391–398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14395-1>
7. Ochoa V., Maestroni B. (2018). *Chapter 9 - Pesticides in Water, Soil, and Sediments*. In book *Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management*. Academic Press. P. 133–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816155-5.00009-9>
8. Carazo-Rojas E., Pérez-Rojas G., Pérez-Villanueva M.E., Chinchilla-Soto C., Chin-Pampillo J., Aguilar-Mora P., Alpízar-Marín M., Masís-Mora M., Rodríguez-Rodríguez C.E., Vryzas Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environ. Pollut.*, 241, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020>
9. Nørskov N.P., Jensen S.K., Sorensen M.T. (2019). Robust and highly sensitive micro liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for analyses of polar pesticides (glyphosate, aminomethylphosphonic acid, N-acetyl glyphosate and N-acetyl aminomethylphosphonic acid) in multiple biological matrices. *J. Chromatogr. A*, 360343. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.064>
10. Tsygankov V.Y. (2019). Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern Seas of Russia (2000-2017). *Water Res.*, 161, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.103>
11. Samsidar A., Siddiquee S., Shaarani S.M. (2018). A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends Food Sci. Technol.*, 71, 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.011>
12. Rahman M., Hoque M.S., Bhowmik S., Ferdousi S., Kabiraz M.P., van Brakel M.L. (2021). Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. *Heliyon*, 7(3), e06390. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>
13. Watanabe E. (2021). Review of sample preparation methods for chromatographic analysis of neonicotinoids in agricultural and environmental matrices: From classical to state-of-the-art methods. *J. Chromatogr. A*, 1643, 462042. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462042>
14. Wang J., Xu J., Ji X., Wu H., Yang H., Zhang H., Zhang X., Li Z., Ni X., Qian M. (2019). Determination of veterinary drug/pesticide residues in livestock and poultry excrement using selective accelerated solvent extraction and magnetic material purification combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 460808. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460808>
15. Huérfano Barco I.M., España Amórtégui J.C., Guerrero Dallos J.A. (2021). Development and validation of qualitative screening, quantitative determination and post-targeted pesticide analysis in tropical fruits and vegetables by LC-HRMS. *Food Chem.*, 367, 130714. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130714>

16. Zhang X., Song Y., Jia Q., Zhang L., Zhang W., Mu P., Jia Y., Qian Y., Qiu J. (2019). Simultaneous determination of 58 pesticides and relevant metabolites in eggs with a multi-functional filter by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1593, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.074>
17. Ibáñez M. (2017). Chapter 13 - Multiresidue methods for pesticides and related contaminants in food. In book *Liquid Chromatography (Second Edition)*, Elsevier. P. 381–400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00013-X>
18. Kaur N., Khunger A., Wallen S.L., Kaushik A.K., Chaudhary G.R., Varma R.S. (2021). Advanced green analytical chemistry for environmental pesticide detection. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 30, 100488. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100488>
19. Issa M.M., M Taha S., El-Marsafy A.M., Khalil M.M., Ismail E.H. (2020). Acetonitrile-Ethyl acetate based method for the residue analysis of 373 pesticides in beeswax using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, 1145, 122106. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122106>
20. Zhao L., Szakas T., Churley M., Lucas D. (2019). Multi-class multi-residue analysis of pesticides in edible oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry using liquid-liquid extraction and enhanced matrix removal lipid cartridge cleanup. *J. Chromatogr. A*, 1584, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.022>
21. Pang G., Chang Q., Bai R., Fan C., Zhang Z., Yan H., Wu X. (2020). Simultaneous Screening of 733 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by a GC/LC-Q-TOFMS Combination Technique. *Engineering*, 6, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.008>
22. Rahman M.M., Abd El-Aty A.M., Kim S., Lee Y., Na T.W., Park J., Shin H., Shim J. (2017). Simultaneous determination and identity confirmation of thiodicarb and its degradation product methomyl in animal-derived foodstuffs using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1040, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.12.013>
23. Saito-Shida S., Kashiwabara N., Nemoto S., Akiyama H. (2022). Development of an LC-MS/MS-based method for determination of acetochlor and its metabolites in crops. *J. Food Compos. Anal.*, 108, 104454. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104454>
24. Zhao J., Pu J., Wu X., Chen B., He Y., Zhang Y., Han B. (2021). Evaluation of the matrix effect of pH value and sugar content on the analysis of pesticides in tropical fruits by UPLC-MS/MS. *Microchem. J.*, 168, 106375. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106375>
25. Pena-Pereira F., Bendicho C., Pavlović D.M., Martín-Esteban A., Díaz-Álvarez M., Pan Y., Cooper J., Yang Z., Safarik I., Pospiskova K., Segundo M.A., Psillakis E. (2021). Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review. *Anal. Chim. Acta*, 1158, 238108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.040>
26. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. (2020). Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров. *Журнал аналитической химии*, 75(10), 867–884. <https://doi.org/10.31857/S0044450220100059>
27. Musarurwa H., Chimuka L., Pakade V.E., Tavengwa N.T. (2019). Recent developments and applications of QuEChERS based techniques on food samples during pesticide analysis. *J. Food Compos. Anal.*, 84, 103314. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103314>
28. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Авдеева Н.М., Подколзин И.В., Никешина Т.Б. (2017). Идентификация и определение контаминантов различных классов в пищевых продуктах и кормах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием стандартной добавки. *Труды Федерального центра охраны здоровья животных*, 15, 171–210.
29. Andraščíková M., Hrouzková S., Cunha S.C. (2013). Combination of QuEChERS and DLLME for GC-MS determination of pesticide residues in orange samples. *Food Addit. Contam.: Part A*, 30(2), 286–297. <https://doi.org/10.1080/19440049.2012.736029>

30. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Андоралов А.М. (2017). Определение неоникотиноидных инсектицидов в природных водах методом времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения путем непосредственной электрораспылительной ионизации образцов. *Журнал аналитической химии*, 72(2), 153–157.
<https://doi.org/10.7868/S0044450216120033>
31. Amórtégui J.C.E., Dallos J.A.G. (2018). *Chapter 8 - Overview of Analytical Methodologies and Techniques for Pesticide Residue Analysis. In book Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management.* Academic Press. P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816155-5.00008-7>
32. Siraj J., Mekonen S., Astatkie H., Gure A. (2021). Organochlorine pesticide residues in tea and their potential risks to consumers in Ethiopia. *Heliyon*, 7(7), e07667.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07667>
33. Sander L.C., Schantz M.M., Wise S.A. (2017). *Chapter 14 - Environmental analysis: Persistent organic pollutants. In book Liquid Chromatography (Second Edition).* Elsevier. 2017. P. 401–449. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00014-1>
34. Do Lago C.L., Daniel D., Lopes F.S., Cieslarová Z. (2020). 10 – Electrophoresis. *In book Chemical Analysis of Food (Second Edition).* Academic Press. P. 499–523.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00010-3>.
35. Sapahin H.A., Makahleh A., Saad B. (2019). Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables using solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography–flame photometric detector. *Arab. J. Chem.*, 12(8), 1934–1944.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.001>
36. Zhou L., Yang J., Tao Z., Eremin S.A., Hua X., Wang M. (2020). Development of Fluorescence Polarization Immunoassay for Imidacloprid in Environmental and Agricultural Samples. *Front. Chem.*, 8, 615594. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.615594>
37. Petrarca M.H., Csanccapa-Cartagena A., Masiá A., Godoy H.T., Picó Y. (2017). Comparison of green sample preparation techniques in the analysis of pyrethrins and pyrethroids in baby food by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1497, 28–37.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.065>
38. Viera M.S., Rizzetti T.M., de Souza M.P., Martins M.L., Prestes O.D., Adaime M.B., Zanella R. (2017). Multiresidue determination of pesticides in crop plants by the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry using a calibration based on a single level standard addition in the sample. *J. Chromatogr. A*, 1526, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.048>
39. Zaidon S.Z., Ho Y.B., Hamsan H., Hashim Z., Saari N., Praveena S.M. (2019). Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchem. J.*, 145, 614–621. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.025>
40. Sapozhnikova Ye. (2018). High-throughput analytical method for 265 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by fast low pressure gas chromatography and ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1572, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.025>
41. Jia Q., Qiu J., Zhang L., Liao G., Jia Y., Qian Y. (2022). Multiclass Comparative Analysis of Veterinary Drugs, Mycotoxins, and Pesticides in Bovine Milk by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography–Hybrid Quadrupole–Linear Ion Trap Mass Spectrometry. *Foods*, 11(3), 331.
<https://doi.org/10.3390/foods11030331>
42. Hintze S., Hannalla Y.S.B., Guinchard S., Hunkeler D., Glauser G. (2021). Determination of chlorothalonil metabolites in soil and water samples. *J. Chromatogr. A*, 1655, 462507.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462507>
43. Na T.-W., Md. Musfiqur Rahman, Kim S.-W., Haque M.E., Eun J.-B., Shim J.-H. (2020). Upgrading analytical methodology through comparative study for screening of 267

- pesticides/metabolites in five representative matrices using UPLC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, 1141, 122021. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122021>
44. Danek M., Fang X., Tang J., Plonka J., Barchanska H. (2021). Simultaneous determination of pesticides and their degradation products in potatoes by MSPD-LC-MS/MS. *J. Food Compos. Anal.*, 104, 104129. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104129>
 45. Hamadamin A.Y., Hassan K.I. (2020). Gas chromatography–mass spectrometry based sensitive analytical approach to detect and quantify non-polar pesticides accumulated in the fat tissues of domestic animals. *Saudi J. Biol. Sci.*, 27(3), 887–893. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.12.029>
 46. Kaczyński P., Łozowicka B., Perkowski M., Szabuńko J. (2017). Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 138, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.040>
 47. Konatu F.R.B., Breitreitz M.C., Jardim I.C.S.F. (2017). Revisiting quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe parameters for sample preparation in pesticide residue analysis of lettuce by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1482, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.061>
 48. Machado I., Gérez N., Pistón M., Heinzen H., Cesio M.V. (2017). Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC–MS and LC–MS/MS using the same QuEChERS procedure. *Food Chem.*, 227, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.025>
 49. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Андоралов А.М. (2018). Скрининг и определение пестицидов различных классов в природной воде без пробоподготовки методом ультра ВЭЖХ-квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения. *Журнал аналитической химии*, 73(3), 214–223. <https://doi.org/10.7868/S0044450218030064>
 50. Biparva P., Gorji S., Hedayati E. (2020). Promoted reaction microextraction for determining pesticide residues in environmental water samples using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1612, 460639. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460639>
 51. da Costa Morais E.H., Collins C.H., Jardim I.C.S.F. (2018). Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC–MS/MS. *Food Chem.*, 249, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.092>
 52. Kim Y.-A., Abd El-Aty A.M., Md. Musfiqur Rahman, Jeong J.H., Shin H.-C., Wang J., Shin S.S., Shim J.-H. (2018). Method development, matrix effect, and risk assessment of 49 multiclass pesticides in kiwifruit using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1076, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.01.015>
 53. Gawel M., Kiljanek T., Niewiadowska A., Semeniuk S., Goliszek M., Burek O., Posyniak A. (2019). Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, 282, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.003>
 54. Wang F., Li S., Feng H., Yang Y., Xiao B., Chen D. (2019). An enhanced sensitivity and cleanup strategy for the nontargeted screening and targeted determination of pesticides in tea using modified dispersive solid-phase extraction and cold-induced acetonitrile aqueous two-phase systems coupled with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Food Chem.*, 275, 530–538. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.142>
 55. Zhou H., Cao Y.-M., Miao S., Lan L., Chen M., Li W.-T., Mao X.-H., Ji S. (2019). Qualitative screening and quantitative determination of 569 pesticide residues in honeysuckle using ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap high resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1606, 460374. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460374>
 56. Manav Ö.G., Dinç-Zor Ş., Alpdoğan G. (2019). Optimization of a modified QuEChERS method by means of experimental design for multiresidue determination of pesticides in milk and dairy products by GC–MS. *Microchem. J.*, 144, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.056>

57. Weng R., Lou S., Pang X., Song Y., Su X., Xiao Z., Qiu J. (2020). Multi-residue analysis of 126 pesticides in chicken muscle by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem.*, 309, 125503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125503>
58. Acosta-Dacal A., Rial-Berriel C., Díaz-Díaz R., del Mar Bernal-Suárez M., Luzardo O.P. (2021). Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil. *Sci. Total Environ.*, 753, 142015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142015>
59. Theurillat X., Dubois M., Huertas-Pérez J.F. (2021). A multi-residue pesticide determination in fatty food commodities by modified QuEChERS approach and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, 353, 129039. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129039>
60. Shin D., Kim J., Kang H.-S. (2021). Simultaneous determination of multi-pesticide residues in fish and shrimp using dispersive-solid phase extraction with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Control*, 120, 107552. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107552>
61. Pang X., Liu X., Peng L., Chen Z., Qiu J., Su X., Yu C., Zhang J., Weng R. (2021). Wide-scope multi-residue analysis of pesticides in beef by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem.*, 351, 129345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129345>
62. Tóth E., Tölgyesi Á., Simon A., Bálint M., Ma X., Sharma V.K. (2022). An Alternative Strategy for Screening and Confirmation of 330 Pesticides in Ground- and Surface Water Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*, 27, 1872. <https://doi.org/10.3390/molecules27061872>
63. García-Vara M., Postigo C., Palma P., Bleda M.J., de Alda M.L. (2022). QuEChERS-based analytical methods developed for LC-MS/MS multiresidue determination of pesticides in representative crop fatty matrices: Olives and sunflower seeds. *Food Chem.*, 386, 132558. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132558>
64. Valverde M.G., Bueno M.J.M., del Mar Gómez-Ramos M., Díaz-Galiano F.J., Fernández-Alba A.R. (2021). Validation of a quick and easy extraction method for the determination of emerging contaminants and pesticide residues in agricultural soils. *MethodsX*, 8, 101290. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101290>
65. EN 15662:2018. Foods of Plant Origin – Multimethod for the Determination of Pesticide Residues Using GC- and LC-Based Analysis Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-Up by Dispersive SPE – Modular QuEChERS-Method. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/167a30bc-edf9-4cf8-b96b-cabd932f2f02/en-15662-2018> (дата обращения 06.05.2022).
66. Casado J., Santillo D., Johnston P. (2018). Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*, 1024, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.026>
67. Kaufmann A. (2020). The use of UHPLC, IMS, and HRMS in multiresidue analytical methods: A critical review. *J. Chromatogr. B*, 1158, 122369. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122369>
68. Амелин В.Г., Сауныкина М.А., Андоралов А.М. (2018). Прямой анализ природных вод методом электрораспылительной ионизации с последующим детектированием времяпролетной масс-спектрометрией высокого разрешения. Определение пестицидов различных классов. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 59(1), 35–42.
69. Pang G.-F. (2018). Chapter 3 - Analytical Methods for 790 Pesticides and Related Chemical Residues in Products of Animal Origin, Chapter 4 - Determination of 450 Pesticides and Related Chemical Residues in Drinking Water: LC-MS-MS Method (GB/T 23214-2008). In *book Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry*. Academic Press. P. 151–257, 259–272. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814167-0.00003-X>, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814167-0.00004-1>

70. Wang X., Jia R., Song Y., Wang M., Zhao Q., Sun S. (2019). Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J.*, 149, 104013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104013>
71. Pasupuleti R.R., Tsai P.-C., Ponnusamy V.K. (2019). A fast and sensitive analytical procedure for monitoring of synthetic pyrethroid pesticides' metabolites in environmental water samples. *Microchem. J.*, 148, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.030>
72. Kiljanek T., Niewiadowska A., Małysiak M., Posyniak A. (2021). Miniaturized multiresidue method for determination of 267 pesticides, their metabolites and polychlorinated biphenyls in low mass beebread samples by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Talanta*, 235, 122721. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122721>
73. Zhao Y., Bai X.-L., Liu, Y.-M., Liao X. (2021). Determination of fipronil and its metabolites in egg samples by UHPLC coupled with Q-Exactive high resolution mass spectrometry after magnetic solid-phase extraction. *Microchem. J.*, 169, 106540. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106540>
74. Huang H., Li Z., He Y., Huang L., Xu X., Pan C., Guo F., Yang H., Tang S. (2021). Nontarget and high-throughput screening of pesticides and metabolites residues in tea using ultra-high-performance liquid chromatography and quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1179, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122847>
75. Rajski Ł., Petromelidou S., Díaz-Galiano F.J., Ferrer C., Fernández-Alba A.R. (2021). Improving the simultaneous target and non-target analysis LC-amenable pesticide residues using high speed Orbitrap mass spectrometry with combined multiple acquisition modes. *Talanta*, 228, 122241. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122241>
76. Steiner D., Sulyok M., Malachová A., Mueller A., Krska R. (2020). Realizing the simultaneous liquid chromatography-tandem mass spectrometry based quantification of >1200 biotoxins, pesticides and veterinary drugs in complex feed. *J. Chromatogr. A*, 1629, 461502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461502>
77. Reichert B., de Kok A., Pizzutti I.R., Scholten J., Cardoso C.D., Spanjer M. (2018). Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1004, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.077>
78. Kresse M., Drinda H., Romanotto A., Speer K. (2019). Simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, and metabolites as well as other contaminants in cereals by LC-LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, 1117, 86–102. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.04.013>
79. Xu X., Xu X., Han M., Qiu S., Hou X. (2019). Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS. *Food Chem*, 276, 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.051>
80. Jadhav M.R., Pudale A., Raut P., Utture S., Shabeer T.P.A., Banerjee K. (2019). A unified approach for high-throughput quantitative analysis of the residues of multi-class veterinary drugs and pesticides in bovine milk using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Food Chem*, 272, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.033>
81. Zhan J., Shi X.-Z., Xu X.-W., Cao G.-Z., Chen X.-F. (2020). Generic and rapid determination of low molecular weight organic chemical contaminants in protein powder by using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1138, 121967. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.121967>
82. Castilla-Fernández D., Moreno-González D., Bouza M., Saez-Gómez A., Ballesteros E., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. (2021). Assessment of a specific sample cleanup for the multiresidue determination of veterinary drugs and pesticides in salmon using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Control*, 130, 108311. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108311>

83. Izzo L., Narváez A., Castaldo L., Gaspari A., Rodríguez-Carrasco Y., Grosso M., Ritieni A. (2022). Multiclass and multi-residue screening of mycotoxins, pharmacologically active substances, and pesticides in infant milk formulas through ultra-high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry analysis. *J. Dairy Sci.*, 105(4), 2948–2962. <https://doi.org/10.3168/jds.2021-21123>

References:

1. Narendaran, S., Meyyanathan, S.N., & Babu, B. (2020). Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. *Food Res. Int.*, 133, 109141. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109141>
2. Rathi, B.S., Kumar, P.S., & Vo, D.N. (2021). Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 797, 149134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>
3. de O Gomes, H., Menezes, J.M., da Costa, J.G., Coutinho, H.D., Teixeira, R.N., & do Nascimento, R.F. (2020). A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 197, 110627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110627>
4. Shabbir, M., Singh, M., Maiti, S., & Saha, S. K. (2021). Organophosphate pesticide (Chlorpyrifos): Environmental menace; study reveals genotoxicity on plant and animal cells. *Environmental Challenges*, 5, 100313. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100313>
5. National Catalog of Pesticides and Agrochemicals dated April 26, 2022 <https://mex.gov.ru/ministry/departments/departament-rasteniievodstva-mekhanizatsii-khimizatsii-i-zashchity-rastenyi/industry-information/info-gosudarstvennaya-usluga-pogosudarstvennoy-registratsii-pestitsidov-i-agrokhimikatov/?ysclid=13b5osgyil> (accessed 17.05.2022).
6. Tuzimski, T. (2019). *Herbicides and Pesticides*. In book *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*. Academic Press. P. 391–398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14395-1>
7. Ochoa V., Maestroni B. (2018). *Chapter 9 - Pesticides in Water, Soil, and Sediments*. In book *Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management*. Academic Press. P. 133–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816155-5.00009-9>
8. Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanueva, M.E., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J., Aguilar-Mora, P., Alpízar-Marín, M., Masís-Mora, M., Rodríguez-Rodríguez, C.E., & Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environ. Pollut.*, 241, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020>
9. Nørskov, N.P., Jensen, S.K., & Sorensen, M.T. (2019). Robust and highly sensitive micro liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for analyses of polar pesticides (glyphosate, aminomethylphosphonic acid, N-acetyl glyphosate and N-acetyl aminomethylphosphonic acid) in multiple biological matrices. *J. Chromatogr. A*, 360343. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.064>
10. Tsygankov, V.Y. (2019). Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern Seas of Russia (2000-2017). *Water Res.*, 161, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.103>
11. Samsidar, A., Siddiquee, S., & Shaarani, S.M. (2018). A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends Food Sci. Technol.*, 71, 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.011>
12. Rahman, M., Hoque, M.S., Bhowmik, S., Ferdousi, S., Kabiraz, M.P., & van Brakel, M.L. (2021). Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. *Heliyon*, 7(3), e06390. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>

13. Watanabe, E. (2021). Review of sample preparation methods for chromatographic analysis of neonicotinoids in agricultural and environmental matrices: From classical to state-of-the-art methods. *J. Chromatogr. A*, 1643, 462042. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462042>
14. Wang, J., Xu, J., Ji, X., Wu, H., Yang, H., Zhang, H., Zhang, X., Li, Z., Ni, X., & Qian, M. (2019). Determination of veterinary drug/pesticide residues in livestock and poultry excrement using selective accelerated solvent extraction and magnetic material purification combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 460808. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460808>
15. Huérfino Barco, I.M., España Amórtégui, J.C., & Guerrero Dallos, J.A. (2021). Development and validation of qualitative screening, quantitative determination and post-targeted pesticide analysis in tropical fruits and vegetables by LC-HRMS. *Food Chem.*, 367, 130714. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130714>
16. Zhang, X., Song, Y., Jia, Q., Zhang, L., Zhang, W., Mu, P., Jia, Y., Qian, Y., & Qiu, J. (2019). Simultaneous determination of 58 pesticides and relevant metabolites in eggs with a multi-functional filter by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1593, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.074>
17. Ibáñez, M. (2017). Chapter 13 - Multiresidue methods for pesticides and related contaminants in food. In book *Liquid Chromatography (Second Edition)*, Elsevier. P. 381–400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00013-X>
18. Kaur, N., Khunger, A., Wallen, S.L., Kaushik, A.K., Chaudhary, G.R., & Varma, R.S. (2021). Advanced green analytical chemistry for environmental pesticide detection. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 30, 100488. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100488>
19. Issa, M.M., M Taha, S., El-Marsafy, A.M., Khalil, M.M., & Ismail, E.H. (2020). Acetonitrile-Ethyl acetate based method for the residue analysis of 373 pesticides in beeswax using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, 1145, 122106. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122106>
20. Zhao, L., Szakas, T., Churley, M., & Lucas, D. (2019). Multi-class multi-residue analysis of pesticides in edible oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry using liquid-liquid extraction and enhanced matrix removal lipid cartridge cleanup. *J. Chromatogr. A*, 1584, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.022>
21. Pang, G., Chang, Q., Bai, R., Fan, C., Zhang, Z., Yan, H., & Wu, X. (2020). Simultaneous Screening of 733 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by a GC/LC-Q-TOFMS Combination Technique. *Engineering*, 6, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.008>
22. Rahman, M.M., Abd El-Aty, A.M., Kim, S., Lee, Y., Na, T.W., Park, J., Shin, H., & Shim, J. (2017). Simultaneous determination and identity confirmation of thiodicarb and its degradation product methomyl in animal-derived foodstuffs using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1040, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.12.013>
23. Saito-Shida, S., Kashiwabara, N., Nemoto, S., & Akiyama, H. (2022). Development of an LC-MS/MS-based method for determination of acetochlor and its metabolites in crops. *J. Food Compos. Anal.*, 108, 104454. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104454>
24. Zhao, J., Pu, J., Wu, X., Chen, B., He, Y., Zhang, Y., & Han, B. (2021). Evaluation of the matrix effect of pH value and sugar content on the analysis of pesticides in tropical fruits by UPLC-MS/MS. *Microchem. J.*, 168, 106375. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106375>
25. Pena-Pereira, F., Bendicho, C., Pavlović, D.M., Martín-Esteban, A., Díaz-Álvarez, M., Pan, Y., Cooper, J., Yang, Z., Safarik, I., Pospiskova, K., Segundo, M.A., & Psillakis, E. (2021). Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review. *Anal. Chim. Acta*, 1158, 238108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.040>
26. Dmitrienko, S.G., Apyari, V.V., Tolmacheva, V.V., & Gorbunova, M.V. (2021). Liquid-Liquid Extraction of Organic Compounds into a Single Drop of the Extractant: Overview of Reviews. *J. Anal. Chem.*, 76(8), 907–919. <https://doi.org/10.1134/S1061934821080049>

27. Musarurwa, H., Chimuka, L., Pakade, V.E., & Tavengwa, N.T. (2019). Recent developments and applications of QuEChERS based techniques on food samples during pesticide analysis. *J. Food Compos. Anal.*, 84, 103314. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103314>
28. Amelin, V.G., Bolshakov, D.S., Avdeyeva, N.M., Podkolzin, I.V., & Nikeshina, T.B. (2017). Identification and determination of contaminants of different classes in food products and feed by high resolution mass spectrometry with standard addition method. *Trudy federal'nogo tsentra okhrany zdorov'ya zhivotnykh = Proceedings of the federal center for animal health*, 15, 171–210. (in Russ.)
29. Andraščíková, M., Hrouzková, S., & Cunha, S.C. (2013). Combination of QuEChERS and DLLME for GC-MS determination of pesticide residues in orange samples. *Food Addit. Contam.: Part A*, 30(2), 286–297. <https://doi.org/10.1080/19440049.2012.736029>
30. Amelin, V.G., Bol'shakov, D.S. & Andoralov, A.M. (2017). Determination of neonicotinoid insecticides in natural waters by high-resolution time-of-flight mass spectrometry with direct electrospray ionization of samples. *J Anal. Chem.*, 72, 178–182. <https://doi.org/10.1134/S1061934816120030>
31. Amórtégui, J.C.E., & Dallos, J.A.G. (2018). Chapter 8 - Overview of Analytical Methodologies and Techniques for Pesticide Residue Analysis. In book *Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management*. Academic Press. P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816155-5.00008-7>
32. Siraj, J., Mekonen, S., Astatkie, H., & Gure, A. (2021). Organochlorine pesticide residues in tea and their potential risks to consumers in Ethiopia. *Heliyon*, 7(7), e07667. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07667>
33. Sander, L.C., Schantz, M.M., & Wise, S.A. (2017). Chapter 14 - Environmental analysis: Persistent organic pollutants. In book *Liquid Chromatography (Second Edition)*. Elsevier. 2017. P. 401–449. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00014-1>
34. Do Lago, C.L., Daniel, D., Lopes, F.S., & Cieslarová, Z. (2020). 10 – Electrophoresis. In book *Chemical Analysis of Food (Second Edition)*. Academic Press. P. 499–523. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00010-3>.
35. Sapahin, H.A., Makahleh, A., & Saad, B. (2019). Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables using solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography–flame photometric detector. *Arab. J. Chem.*, 12(8), 1934–1944. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.001>
36. Zhou, L., Yang, J., Tao, Z., Eremin, S.A., Hua, X., & Wang, M. (2020). Development of Fluorescence Polarization Immunoassay for Imidacloprid in Environmental and Agricultural Samples. *Front. Chem.*, 8, 615594. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.615594>
37. Petrarca, M.H., Ccancapa-Cartagena, A., Masiá, A., Godoy, H.T., & Picó, Y. (2017). Comparison of green sample preparation techniques in the analysis of pyrethrins and pyrethroids in baby food by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1497, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.065>
38. Viera, M.S., Rizzetti, T.M., de Souza, M.P., Martins, M.L., Prestes, O.D., Adaime, M.B., & Zanella, R. (2017). Multiresidue determination of pesticides in crop plants by the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry using a calibration based on a single level standard addition in the sample. *J. Chromatogr. A*, 1526, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.048>
39. Zaidon, S.Z., Ho, Y.B., Hamsan, H., Hashim, Z., Saari, N., & Praveena, S.M. (2019). Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchem. J.*, 145, 614–621. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.025>
40. Sapozhnikova, Ye. (2018). High-throughput analytical method for 265 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by fast low pressure gas chromatography and ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1572, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.025>

41. Jia, Q., Qiu, J., Zhang, L., Liao, G., Jia, Y., & Qian, Y. (2022). Multiclass Comparative Analysis of Veterinary Drugs, Mycotoxins, and Pesticides in Bovine Milk by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography–Hybrid Quadrupole–Linear Ion Trap Mass Spectrometry. *Foods*, *11*(3), 331. <https://doi.org/10.3390/foods11030331>
42. Hintze, S., Hannalla, Y.S.B., Guinchard, S., Hunkeler, D., & Glauser, G. (2021). Determination of chlorothalonil metabolites in soil and water samples. *J. Chromatogr. A*, *1655*, 462507. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462507>
43. Na, T.-W., Md. Musfiqur Rahman, Kim, S.-W., Haque, M.E., Eun, J.-B., & Shim, J.-H. (2020). Upgrading analytical methodology through comparative study for screening of 267 pesticides/metabolites in five representative matrices using UPLC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, *1141*, 122021. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122021>
44. Danek, M., Fang, X., Tang, J., Plonka, J., & Barchanska, H. (2021). Simultaneous determination of pesticides and their degradation products in potatoes by MSPD-LC-MS/MS. *J. Food Compos. Anal.*, *104*, 104129. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104129>
45. Hamadamin, A.Y., & Hassan, K.I. (2020). Gas chromatography–mass spectrometry based sensitive analytical approach to detect and quantify non-polar pesticides accumulated in the fat tissues of domestic animals. *Saudi J. Biol. Sci.*, *27*(3), 887–893. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.12.029>
46. Kaczyński, P., Łozowicka, B., Perkowski, M., & Szabuńko, J. (2017). Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, *138*, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.040>
47. Konatu, F.R.B., Breikreitz, M.C., & Jardim, I.C.S.F. (2017). Revisiting quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe parameters for sample preparation in pesticide residue analysis of lettuce by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, *1482*, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.061>
48. Machado, I., Gérez, N., Pistón, M., Heinzen, H., & Cesio, M.V. (2017). Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC–MS and LC–MS/MS using the same QuEChERS procedure. *Food Chem.*, *227*, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.025>
49. Amelin, V. G., Bol'shakov, D.S., & Andoralov, A.M. (2018). Screening and Determination of Pesticides from Various Classes in Natural Water without Sample Preparation by Ultra HPLC–High-Resolution Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Anal. Chem.*, *73*(3), 257–265. <https://doi.org/10.1134/S1061934818030024>
50. Biparva, P., Gorji, S., & Hedayati, E. (2020). Promoted reaction microextraction for determining pesticide residues in environmental water samples using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, *1612*, 460639. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460639>
51. da Costa Morais, E.H., Collins, C.H., & Jardim, I.C.S.F. (2018). Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC–MS/MS. *Food Chem.*, *249*, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.092>
52. Kim, Y.-A., Abd El-Aty, A.M., Md. Musfiqur Rahman, Jeong, J.H., Shin, H.-C., Wang, J., Shin, S.S., & Shim, J.-H. (2018). Method development, matrix effect, and risk assessment of 49 multiclass pesticides in kiwifruit using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, *1076*, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.01.015>
53. Gawęł, M., Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Semeniuk, S., Goliszek, M., Burek, O., & Posyński, A. (2019). Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, *282*, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.003>
54. Wang, F., Li, S., Feng, H., Yang, Y., Xiao, B., & Chen, D. (2019). An enhanced sensitivity and cleanup strategy for the nontargeted screening and targeted determination of pesticides in tea using modified dispersive solid-phase extraction and cold-induced acetonitrile aqueous two-

- phase systems coupled with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Food Chem.*, 275, 530–538. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.142>
55. Zhou, H., Cao, Y.-M., Miao, S., Lan, L., Chen, M., Li, W.-T., Mao, X.-H., & Ji, S. (2019). Qualitative screening and quantitative determination of 569 pesticide residues in honeysuckle using ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap high resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1606, 460374. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460374>
 56. Manav, Ö.G., Dinç-Zor, Ş., & Alpdoğan, G. (2019). Optimization of a modified QuEChERS method by means of experimental design for multiresidue determination of pesticides in milk and dairy products by GC–MS. *Microchem. J.*, 144, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.056>
 57. Weng, R., Lou, S., Pang, X., Song, Y., Su, X., Xiao, Z., & Qiu, J. (2020). Multi-residue analysis of 126 pesticides in chicken muscle by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem.*, 309, 125503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125503>
 58. Acosta-Dacal, A., Rial-Berriel, C., Díaz-Díaz, R., del Mar Bernal-Suárez, M., & Luzardo, O.P. (2021). Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil. *Sci. Total Environ.*, 753, 142015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142015>
 59. Theurillat, X., Dubois, M., & Huertas-Pérez, J.F. (2021). A multi-residue pesticide determination in fatty food commodities by modified QuEChERS approach and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, 353, 129039. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129039>
 60. Shin, D., Kim, J., & Kang, H.-S. (2021). Simultaneous determination of multi-pesticide residues in fish and shrimp using dispersive-solid phase extraction with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Control*, 120, 107552. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107552>
 61. Pang, X., Liu, X., Peng, L., Chen, Z., Qiu, J., Su, X., Yu, C., Zhang, J., & Weng, R. (2021). Wide-scope multi-residue analysis of pesticides in beef by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem.*, 351, 129345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129345>
 62. Tóth, E., Tölgyesi, Á., Simon, A., Bálint, M., Ma, X., & Sharma, V.K. (2022). An Alternative Strategy for Screening and Confirmation of 330 Pesticides in Ground- and Surface Water Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*, 27, 1872. <https://doi.org/10.3390/molecules27061872>
 63. García-Vara, M., Postigo, C., Palma, P., Bleda, M.J., & de Alda, M.L. (2022). QuEChERS-based analytical methods developed for LC-MS/MS multiresidue determination of pesticides in representative crop fatty matrices: Olives and sunflower seeds. *Food Chem.*, 386, 132558. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132558>
 64. Valverde, M.G., Bueno, M.J.M., del Mar Gómez-Ramos, M., Díaz-Galiano, F.J., & Fernández-Alba, A.R. (2021). Validation of a quick and easy extraction method for the determination of emerging contaminants and pesticide residues in agricultural soils. *MethodsX*, 8, 101290. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101290>
 65. EN 15662:2018. Foods of Plant Origin – Multimethod for the Determination of Pesticide Residues Using GC- and LC-Based Analysis Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-Up by Dispersive SPE – Modular QuEChERS-Method. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/167a30bc-edf9-4cf8-b96b-cabd932f2f02/en-15662-2018> (дата обращения 06.05.2022).
 66. Casado, J., Santillo, D., & Johnston, P. (2018). Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*, 1024, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.026>

67. Kaufmann, A. (2020). The use of UHPLC, IMS, and HRMS in multiresidue analytical methods: A critical review. *J. Chromatogr. B*, 1158, 122369. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122369>
68. Amelin, V.G., Saun'kina, M.A., & Andoralov, A.M. (2018). Direct analysis of natural waters in real time by electrospray ionization/quadrupole time-of-flight high-resolution mass spectrometry. Determination of pesticides different classes. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 59(1), 35–42. (in Russ).
69. Pang, G.-F. (2018). *Chapter 3 - Analytical Methods for 790 Pesticides and Related Chemical Residues in Products of Animal Origin, Chapter 4 - Determination of 450 Pesticides and Related Chemical Residues in Drinking Water: LC-MS-MS Method (GB/T 23214-2008)*. In *book Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry*. Academic Press. P. 151–257, 259–272. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814167-0.00003-X>, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814167-0.00004-1>
70. Wang, X., Jia, R., Song, Y., Wang, M., Zhao, Q., & Sun, S. (2019). Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J.*, 149, 104013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104013>
71. Pasupuleti, R.R., Tsai, P.-C., & Ponnusamy, V.K. (2019). A fast and sensitive analytical procedure for monitoring of synthetic pyrethroid pesticides' metabolites in environmental water samples. *Microchem. J.*, 148, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.030>
72. Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Małysiak, M., & Posyniak A. (2021). Miniaturized multiresidue method for determination of 267 pesticides, their metabolites and polychlorinated biphenyls in low mass beebread samples by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Talanta*, 235, 122721. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122721>
73. Zhao, Y., Bai, X.-L., Liu, Y.-M., & Liao, X. (2021). Determination of fipronil and its metabolites in egg samples by UHPLC coupled with Q-Exactive high resolution mass spectrometry after magnetic solid-phase extraction. *Microchem. J.*, 169, 106540. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106540>
74. Huang, H., Li, Z., He, Y., Huang, L., Xu, X., Pan, C., Guo, F., Yang, H., & Tang, S. (2021). Nontarget and high-throughput screening of pesticides and metabolites residues in tea using ultra-high-performance liquid chromatography and quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1179, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122847>
75. Rajski, Ł., Petromelidou, S., Díaz-Galiano, F.J., Ferrer, C., & Fernández-Alba, A.R. (2021). Improving the simultaneous target and non-target analysis LC-amenable pesticide residues using high speed Orbitrap mass spectrometry with combined multiple acquisition modes. *Talanta*, 228, 122241. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122241>
76. Steiner, D., Sulyok, M., Malachová, A., Mueller, A., & Krska, R. (2020). Realizing the simultaneous liquid chromatography-tandem mass spectrometry based quantification of >1200 biotoxins, pesticides and veterinary drugs in complex feed. *J. Chromatogr. A*, 1629, 461502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461502>
77. Reichert, B., de Kok, A., Pizzutti, I.R., Scholten, J., Cardoso, C.D., & Spanjer, M. (2018). Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1004, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.077>
78. Kresse, M., Drinda, H., Romanotto, A., & Speer, K. (2019). Simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, and metabolites as well as other contaminants in cereals by LC-LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B*, 1117, 86–102. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.04.013>
79. Xu, X., Xu, X., Han, M., Qiu, S., & Hou, X. (2019). Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS. *Food Chem*, 276, 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.051>

80. Jadhav, M.R., Pudale, A., Raut, P., Utture, S., Shabeer, T.P.A., & Banerjee, K. (2019). A unified approach for high-throughput quantitative analysis of the residues of multi-class veterinary drugs and pesticides in bovine milk using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Food Chem*, 272, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.033>
81. Zhan, J., Shi, X.-Z., Xu, X.-W., Cao, G.-Z., & Chen, X.-F. (2020). Generic and rapid determination of low molecular weight organic chemical contaminants in protein powder by using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 1138, 121967. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.121967>
82. Castilla-Fernández, D., Moreno-González, D., Bouza, M., Saez-Gómez, A., Ballesteros, E., García-Reyes, J.F., & Molina-Díaz, A. (2021). Assessment of a specific sample cleanup for the multiresidue determination of veterinary drugs and pesticides in salmon using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Control*, 130, 108311. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108311>
83. Izzo, L., Narváez, A., Castaldo, L., Gaspari, A., Rodríguez-Carrasco, Y., Grosso, M., & Ritieni, A. (2022). Multiclass and multi-residue screening of mycotoxins, pharmacologically active substances, and pesticides in infant milk formulas through ultra-high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry analysis. *J. Dairy Sci.*, 105(4), 2948–2962. <https://doi.org/10.3168/jds.2021-21123>



Количественная оценка вредных для человека паров цинка при сварочных работах оцинкованных изделий

Д. Я. Исламхузин¹, О. А. Тучкова¹✉, Л. И. Хайруллина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.07.2022 г.; после доработки: 23.08.2022 г.; принята в печать: 30.08.2022 г.

Аннотация – Вопрос обеспечения безопасности работников промышленных предприятий является одним из важных на данный момент. При проведении сварочных работ на персонал оказывают влияние вредные факторы производства. В процессе работ, связанных с электросваркой и резкой металлов, выделяются пыль железа и других металлов, газы, диоксид кремния, что приводит к формированию пневмокониоза электросварщиков и газорезчиков. Состав и количество образующейся высокодисперсной пыли зависит от вида сварки, состава применяемых сварочных материалов и свариваемых металлов, режима сварочного процесса и других факторов. Наиболее опасными для персонала являются выделения паров цинка при сварочных работах оцинкованных изделий. В результате такого воздействия здоровью персонала может быть нанесен значительный ущерб. Вдыхание паров цинка вызывает так называемую «цинковую» или «литейную лихорадку». В данной работе представлены результаты исследований по определению количества вредных веществ при контактной и электродуговой сварках. В ходе исследования было определено количество выделяемых вредных веществ при сварке деталей с защитным покрытием. Лишь обеспечение защитных мероприятий может снизить вредное воздействие данного фактора на работающих.

Ключевые слова: сварка, вредные вещества, отравление, цинк.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Quantitative assessment of zinc vapors harmful to humans during welding operations of galvanized products

Damir Ya. Islamhuzin¹, Oksana A. Tuchkova¹✉, and Liaisan I. Khairullina¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: July 5, 2022; Revised: August 23, 2022; Accepted: August 30, 2022

Abstract – The issue of ensuring the safety of industrial workers is one of the most important at the moment. During welding operations, harmful factors of production affect the personnel. In the

process of work related to electric welding and cutting of metals, iron and other metal dust, gases, silicon dioxide are released, which leads to the formation of pneumoconiosis of electric welders and gas cutters. The composition and amount of highly dispersed dust formed depends on the type of welding, the composition of the welding materials used and the metals being welded, the mode of the welding process and other factors. The most dangerous for personnel are the release of zinc vapor during welding of galvanized products. As a result of such exposure, significant damage may be caused to the health of personnel. Inhalation of zinc vapor causes so-called "zinc" or "foundry fever". This paper presents the results of studies to determine the amount of harmful substances during contact and electric arc welding. During the study, the amount of harmful substances released during welding of parts with a protective coating was determined. Only the provision of protective measures can reduce the harmful effects of this factor on workers.

Keywords: welding, harmful substances, poisoning, zinc.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, в связи с развитием промышленности, машиностроения и хозяйственной деятельности все чаще применяются стальные материалы с защитными покрытиями. К защитным материалам относятся цинк, окрашенные поверхности. Бывают оцинкованные покрытия: крыши, забор и т.д. (профнастил). Часто используются детали с цинковым покрытием при строительстве, в автомобильной промышленности, так как детали с цинковым покрытием более устойчивы к атмосферным и коррозионным явлениям. В связи с обширным применением приходится оцинкованные материалы соединять с помощью сварки, в результате чего происходит выделение паров цинка, которые являются очень токсичными и вредными для организма человека.

Отравлению цинком и его соединениями посвящено множество работ [1, 2, 3], т.к. данный вид отравления имеет место не только в сварочных работах, а также при цинковании металлов, литевых работах и т.д.

Технический цинк содержит примеси свинца и мышьяка. Окись цинка – это белый рыхлый порошок с предельно допустимой концентрацией (ПДК) 6 мг/м^3 [1]. Металлический цинк серебристо-белого цвета с температурой плавления $419,5^\circ\text{C}$ и температурой кипения $906,2^\circ\text{C}$. На воздухе быстро окисляется и покрывается матовой пленкой окисла, который предохраняет металл от дальнейшего окисления. Промышленное получение чистого цинка основано на электролизе раствора солей цинка. Известны многочисленные соединения цинка, которые используются в различных отраслях [2].

На производстве цинк встречается в виде тумана (оксици цинка), относительно безопасного соединения при соблюдении мер индивидуальной защиты. При отсутствии мер индивидуальной защиты, цинк поступает в организм непосредственно через органы дыхания, отчасти желудочно-кишечный тракт, например, при заглатывании пыли. Вдыхание паров цинка опасно, поскольку может вызвать так называемую «цинковую» или «литейную лихорадку», хотя непосредственно металлический цинк в твердом и пылеобразном состоянии является нетоксичным. При более длительном

воздействии окиси цинка возможно развитие медленно прогрессирующего пневмокониоза [1].

В случаях смертельного исхода выявляются дистрофические изменения, особенно выраженные в сердечной мышце, печени и почках [2, 3].

При сварке и резке металлов образуется высокодисперсный аэрозоль, который содержит пыль железа и других металлов, газы, обладающие токсичными и раздражающими свойствами, и диоксид кремния. Количество выделений в первую очередь зависит от вида сварки, режима сварочного процесса, состава используемых сварочных материалов и свариваемых металлов. В результате негативного воздействия у электросварщиков и газорезчиков могут наблюдаться пневмокониозы, а также другие сопутствующие профессиональные заболевания, такие как: хронический бронхит, бронхиальная астма, интоксикация марганцем, острое поражение верхних дыхательных путей и легких, «литейная лихорадка» [1].

Таким образом, основной опасностью для сварщика при проведении сварочных работ деталей с защитным цинковым покрытием является так называемая «цинковая лихорадка», обусловленная интенсивным испарением цинка и попадания паров в зону дыхания. За оценочный критерий степени опасности принимается предельно допустимая концентрация оксида цинка, равная $0,5 \text{ мг/м}^3$ [4].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчет количества цинка, выделяющегося при сварке

В качестве исследуемого шва, выполненного ручной электродуговой сваркой, принимается стыковой шов длиной 1 м пластин толщиной s . В качестве исследуемого шва, выполненного контактной сваркой, принимается точечная контактная сварка пластин с толщинами s_1 и s_2 . Это обусловлено тем, что точечная контактная сварка наиболее распространена в народном хозяйстве и может использоваться в небольших сварочных производствах, где не обеспечивается должный уровень вентиляции. Роликовые и стыковые виды контактной сварки, как правило, используются в серьезных автоматизированных производствах, оснащенных хорошей системой вентиляции и высоким уровнем обеспечения санитарно-гигиенических норм рабочих мест. Расчет количества цинка производится из расчета на одну точку.

Основным тезисом, лежащим в основе расчета количества испаряющегося цинка с поверхности свариваемых деталей, является следующее предположение: во время сварки испаряется весь цинк, находящийся в зоне сварного шва, температура которого выше или равна температуре испарения цинка.

Тогда массу испарившегося цинка $M_{ц}$ (кг) можно найти по формуле:

$$M_{ц} = S_{исп} \cdot \delta_{оц} \cdot \rho_{ц}, \quad (1)$$

где: $S_{исп}$ – площадь зоны сварного шва, ограниченной температурой испарения цинка ($t \geq t_{исп} = 906,2^\circ\text{C}$), м^2 ; $\delta_{оц}$ – толщина цинкового покрытия, м; $\rho_{ц}$ – плотность цинкового покрытия, кг/м^3 .

Следовательно, основной задачей при вычислении $M_{ц}$, является получение формулы для расчета $S_{исп}$.

Для ручной электродуговой сварки (рис. 1а):

$$S_{исп} = 2 \cdot H_{исп} \cdot L_{исп}, \quad (2)$$

где: $H_{исп}$ – ширина зоны сварного шва, ограниченная условием $t \geq t_{исп}$, м;

$L_{исп}$ – длина сварного шва, принимается $L_{исп} = 1$ м.

Умножение на 2 принимается для учета испарения цинка с обеих сторон свариваемых пластин.

На рисунке 1 представлена расчетная схема для электродуговой (а) и контактной сварки (б). Расчетная схема представляет собой график изменения температуры в поперечном сечении сварного шва. Область испарения цинка ограничена шириной $H_{исп}$ для электродуговой сварки и $D_{исп}$ для контактной сварки.

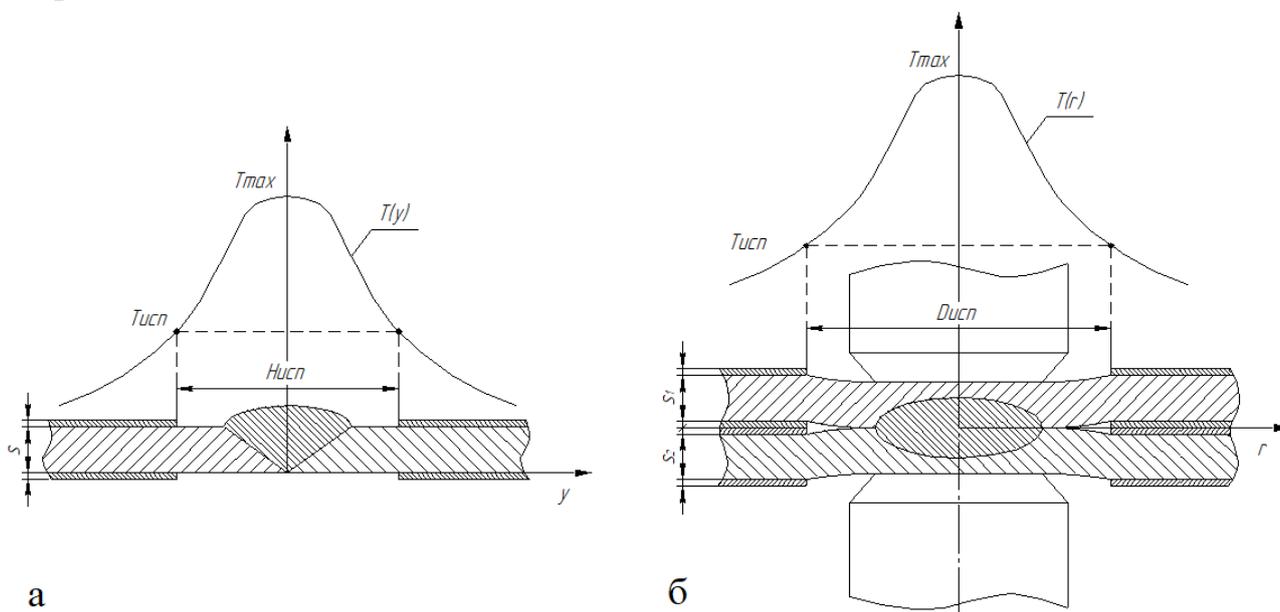


Рис. 1. Расчетная схема для электродуговой (а) и контактной сварки (б), y и r – расстояния от оси шва.

Fig. 1. Calculation scheme for electric arc (a) and contact welding (b), y and r are the distances from the seam axis.

Для одной точки контактной сварки (рис. 1б):

$$S_{исп} = 4 \cdot \pi \frac{D_{исп}^2}{4}, \quad (3)$$

где: $D_{исп}$ – диаметр зоны, ограниченной условием $t \geq t_{исп}$, м. Умножение на 4 принимается для учета испарения цинка с обеих сторон свариваемых внахлест пластин.

Для определения $H_{исп}$ и $D_{исп}$ необходимо рассмотреть температурные поля при электродуговой и контактной точечной сварке.

Основные параметры сварных соединений при контактной сварке.

При контактной сварке ядро расплавленного металла (рис. 2а, 2б) характеризуют его размерами: диаметром $d_{я}$ в плоскости контакта деталь-деталь (свариваемого контакта), и высотой $h_{я}$ или проплавлением деталей A_1 и A_2 . Последние определяют отдельно для каждой детали как отношение к толщине деталей s_1 и s_2 расстояний h_1 и h_2 от плоскости свариваемого контакта до границы зоны расплавленного металла и выражают обычно в процентах [5]:

$$A_1 = (h_1/s_1) \cdot 100\%, \quad A_2 = (h_2/s_2) \cdot 100\%, \quad (4)$$

Размеры ядра ($d_{я}$, $h_{я}$, A_1 , A_2) в наибольшей степени влияют на прочностные свойства точечного соединения.

На рисунке 2 представлен вид точечного сварного соединения (а) и схема его геометрических параметров (б) в случае сварки деталей не равных толщин [5].

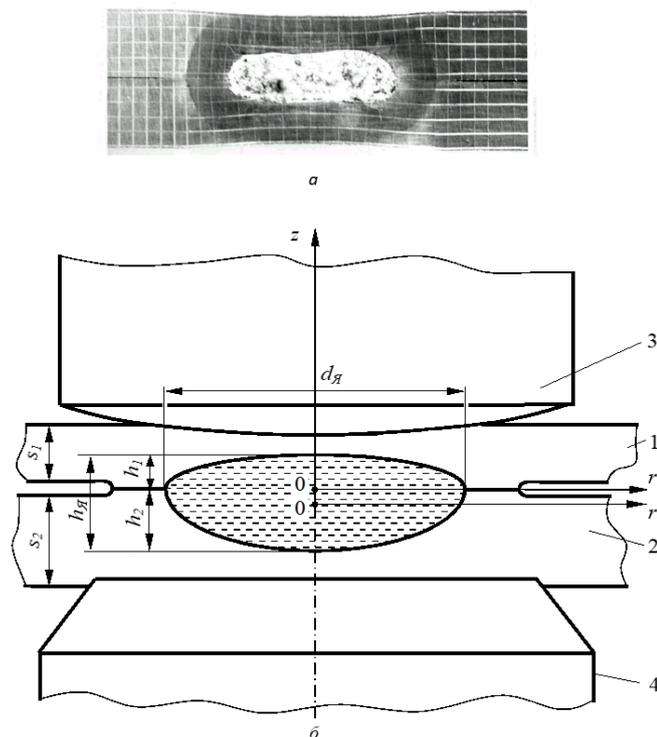


Рис. 2. Вид точечного сварного соединения (а) и схема его геометрических параметров (б) в случае сварки деталей не равных толщин 1 и 2 электродами 3 и 4: s_1 , s_2 – толщина деталей 1 и 2; $d_{я}$ и $h_{я}$ – диаметр и высота ядра расплавленного металла; h_1 , h_2 – высота зоны расплавления в деталях.

Fig. 2. The type of spot welded joint (a) and the scheme of its geometric parameters in the case of welding parts of unequal thicknesses with 1 and 2 electrodes 3 and 4: s_1 , s_2 – thickness of parts 1 and 2; $d_{я}$ and $h_{я}$ – diameter and height of the core of the molten metal; h_1 , h_2 – height of the melting zone in details.

Значение диаметра ядра зависит от толщины свариваемых деталей s и может быть рассчитано по формуле [5]:

$$d_{я} = 2s + 3. \quad (5)$$

В большинстве случаев величина проплавления деталей A_1 и A_2 должна находиться в пределах 20...80% от толщины деталей. С учетом этого, для инженерных расчетов может быть использована формула:

$$h_{я} \approx \frac{s_1 + s_2}{2}. \quad (6)$$

Так как нас интересует момент максимальной температуры нагрева, то изменение температуры по координате r (рис.1 б, рис. 2 б) в момент выключения сварочного тока, можно рассчитать по зависимости [5]:

$$t_r(r) = t_{ПЛ} \exp\left(a_z^2 \left(\left[\frac{h_{я}}{2} \right]^2 - \left[\frac{h_{я}}{d_{я}} \right]^2 r^2 \right)\right), \quad (7)$$

где: $t_{ПЛ}$ – температура плавления свариваемых пластин; a_z – коэффициент, определяемый по формуле:

$$a_z = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{t_{ПЛ}}{t_{\text{э}}}\right)}{s^2 - \left(\frac{h_{я}}{2}\right)^2}}, \quad (8)$$

$t_{\text{э}}$ – максимальное значение температуры в контакте электрод-деталь, определяемое по формуле:

$$t_{\text{э}} = t_{ПЛ} \left(0,1 + 0,8 \sqrt{\frac{h_{я}}{2s}} \right). \quad (9)$$

Согласно [5], формула (7) хорошо согласуется с результатами численных расчетов температурных полей при контактной сварке, и может быть применена для инженерных расчетов.

Таким образом, для инженерных расчетов в качестве исходных данных к формуле (7) достаточно задать температуру плавления $t_{ПЛ}$ и толщину свариваемых деталей s_1 и s_2 . Толщину s можно принять как среднюю толщину свариваемых деталей $s = (s_1 + s_2)/2$.

Основные параметры стыковых сварных соединений при электродуговой сварке

На процесс распространения тепла в металле, нагреваемом сварочной дугой, влияют эффективная тепловая мощность сварочной дуги и распределение теплового потока по поверхности металла; размеры и форма свариваемых изделий, теплофизические свойства металла, условия теплообмена с окружающими предметами.

Электрическая энергия, потребляемая дугой, в основном превращается в тепловую. Эффективная тепловая мощность q процесса нагрева изделия сварочной дугой можно найти по формуле [6]:

$$q = \mu \cdot I \cdot U, \quad (10)$$

где: I и U – сила тока и падение напряжения на дуге; $\mu=0,7 \div 0,85$ – эффективный КПД процесса нагрева изделия дугой, представляет отношение количества тепла, передающегося от дуги к металлу, к мощности электрической дуги.

В таблице 1 приведены рабочие напряжения и сила тока при дуговой сварке в зависимости от толщины листов.

Таблица 1. Рабочие напряжения и сила тока при дуговой сварке в зависимости от толщины листов

Table 1. Operating voltages and current strength during arc welding depending on the thickness of the sheets

Толщина свариваемого металла, мм	Диаметр электрода, мм	Голые электроды		Обмазанные электроды		Обмотанные электроды	
		V	A	V	A	V	A
1,5	1	12–14	30–40	14–16	30–40	30–32	30–40
2	2	14–16	40–60	16–18	40–60	30–32	40–50
3	2	16–18	60–80	16–18	60–80	30–32	50–60
4–6	3	16–18	80–100	18–20	70–90	28–30	60–70
7–8	3	17–20	100–120	18–20	90–100	28–30	70–80
9–10	4	17–20	120–140	18–21	100–120	28–30	80–90
11–15	4	17–20	140–160	18–21	120–140	28–30	90–100
16–20	5	18–20	160–180	18–22	140–160	27–29	100–130
21–35	6	18–22	180–220	20–24	160–200	26–28	130–160
36–40	6	18–22	180–220	20–24	160–200	26–28	130–160

Как уже было сказано выше, в качестве исследуемого шва в данной работе принимается стыковой шов тонких пластин. Следовательно, размеры и форма свариваемых изделий определяется формой стыкового шва тонких пластин. Данному шву соответствует расчетная схема «Пластина» [6].

Пластина, т.е. плоский слой малой толщины s , занимающий область $0 \leq z \leq s$, т.е. тело, ограниченное параллельными плоскостями $z=0$ и $z=s$, неограниченно простирающийся в направлениях OX и OY (рис. 3);

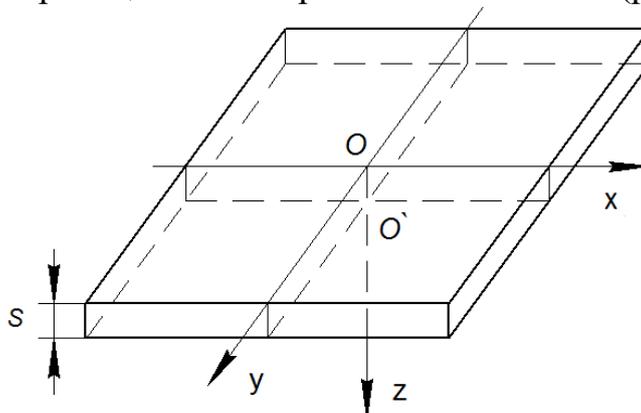


Рис. 3. Расчетная схема теплопроводящего тела и источника тепла при нагреве дугой.

Fig. 3. Design scheme of a heat-conducting body and a heat source when heated by an arc.

При сварке листов встык целесообразно считать, что тепло дуги приложено к линейному элементу OO' (рис. 3) [6]. Это означает, что тепло передается одновременно по всей толщине металла одинаково и, соответственно, источник тепла является линейным источником.

Для исследуемого шва принимается схема непрерывно действующего быстродвижущегося источника тепла. Скорость движения электрода может варьироваться [6]:

$$v = 1 \div 6 \text{ мм/с.} \quad (11)$$

При перемещении источника образуется зона нагрева в виде узкой полосы вдоль пути его перемещения. Тепло распространяется в направлении, перпендикулярном оси перемещения источника, поэтому расчетные схемы, которые описывают процесс распространения тепла, значительно упрощаются [6].

Следовательно, совокупная расчетная схема исследуемого стыкового шва состоит в следующем: распространение тепла при нагреве пластины мощным быстродвижущимся линейным источником (рис. 4).

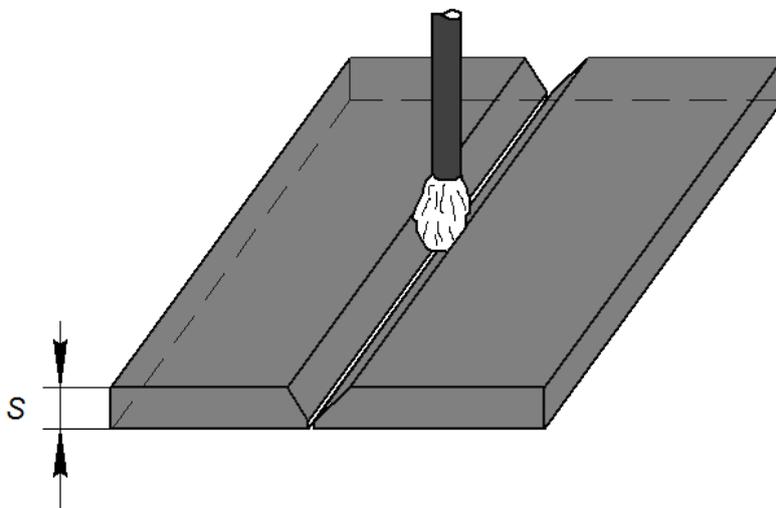


Рис. 4. Расчетная схема исследуемого стыкового шва при нагреве пластины мощным быстродвижущимся линейным источником.

Fig. 4. Design scheme of the butt joint under study when the plate is heated by a powerful fast-moving linear source.

По мере увеличения скорости перемещения линейного источника тепла v , и при пропорциональном увеличении его мощности q размеры зон, нагретых до определенной температуры, увеличиваются; длина зон увеличивается пропорционально скорости, а ширина возрастает, стремясь к определенному пределу [6].

Уравнение предельного состояния процесса распространения тепла при нагреве пластины мощным быстродвижущимся линейным источником выражается формулой [6]:

$$T(y,t) = \frac{q}{v \cdot s \cdot \sqrt{4\pi \cdot \lambda \cdot c \cdot \rho \cdot t}} \exp\left(-\frac{y^2}{2 \cdot a \cdot t} - b \cdot t\right). \quad (12)$$

Согласно данному уравнению, температура в каждой точке возрастает и падает после прохождения источника тепла. Нас интересуют только максимальные значения температур, которые достигаются в зоне шва независимо от времени. Согласно [6] из данного уравнения получается уравнение для максимальных температур:

$$T_m(y) = \frac{0,484 \cdot q}{v \cdot c \cdot \rho \cdot s \cdot 2 \cdot y} \left(1 - \frac{b \cdot y^2}{2 \cdot a} \right), \quad (13)$$

где: c – удельная теплоемкость свариваемого металла, Дж/кг·К; ρ – плотность свариваемого металла, кг/м³; b – коэффициент теплоотдачи, 1/сек, определяемый по формуле:

$$b = \frac{2 \cdot \alpha_0}{c \cdot \rho \cdot s}, \quad (14)$$

a – коэффициент теплопроводности, м²/с, определяемый по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}, \quad (15)$$

α_0 – коэффициент поверхностной теплоотдачи, Вт/м²К; λ – коэффициент теплопроводности свариваемого металла, Вт/мК.

Расчет массы цинка при контактной сварке.

Расчитать массу испаряющегося цинка можно по формулам (1), (2) и (3).

Как правило, толщина цинка на поверхности деталей варьируется от 2 до 270 мкм. Рассматриваемые толщины пластин от 0,4 до 6 мм. Толщина пластин при контактной сварке варьируется от 0,4 до 6 мм; толщина пластин при электродуговой сварке варьируется от 1,5 до 6 мм.

Пример расчета массы испаряющегося цинка при точечной контактной сварке пластин толщиной $s_1 = s_2 = 1$ мм и толщиной цинкового покрытия

$$\delta_{Oц} = 2 \text{ мкм}$$

Сначала определим справочные величины, общие для всех случаев сварки. Из формул (1) ÷ (9) следует, что температура плавления металла пластин $t_{пл}$, плотность цинка $\rho_{ц}$ и температура испарения цинка $t_{исп}$ для всех случаев могут быть приняты одинаковыми:

$$t_{пл} = 1530^\circ\text{C}; \quad \rho_{ц} = 7100 \text{ кг/м}^3; \quad t_{исп} = 906,2^\circ\text{C}$$

Расчетная толщина свариваемых пластин:

$$s = \frac{s_1 + s_2}{2} = \frac{1 + 1}{2} = 1 \text{ мм}$$

Диаметр ядра проплавленного металла определим по формуле (5):

$$d_{я} = 2s + 3 = 2 \cdot 1 + 3 = 5 \text{ мм.}$$

Высоту ядра проплавленного металла определим по формуле (6):

$$h_{я} = \frac{s_1 + s_2}{2} = \frac{1 + 1}{2} = 1 \text{ мм.}$$

Максимальное значение температуры в контакте электрод-деталь, определяемое по формуле (9):

$$t_{\text{э}} = t_{\text{ПЛ}} \left(0,1 + 0,8 \sqrt{\frac{h_{я}}{2s}} \right) = 1530 \left(0,1 + 0,8 \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 1}} \right) = 1018,5^{\circ}\text{C}$$

Коэффициент a_z определяется по формуле (8):

$$a_z = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{t_{\text{ПЛ}}}{t_{\text{э}}}\right)}{s^2 - \left(\frac{h_{я}}{2}\right)^2}} = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{1530}{1018,5}\right)}{1^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2}} = 0,737.$$

Изменение температуры по координате r получим из зависимости (7):

$$t_r(r) = t_{\text{ПЛ}} \exp\left(a_z^2 \left(\left[\frac{h_{я}}{2} \right]^2 - \left[\frac{h_{я}}{d_{я}} \right]^2 r^2 \right) \right) = 1530 \exp\left(0,737^2 \left(\left[\frac{1}{2} \right]^2 - \left[\frac{1}{5} \right]^2 r^2 \right) \right).$$

По полученной зависимости для $t_r(r)$ строим график (рис. 5), по которому определяем, что температура испарения цинка $t_{\text{исн}} = 906,2^{\circ}\text{C}$ достигается на расстоянии $r_{\text{исн}} = 5,5$ мм от оси шва.

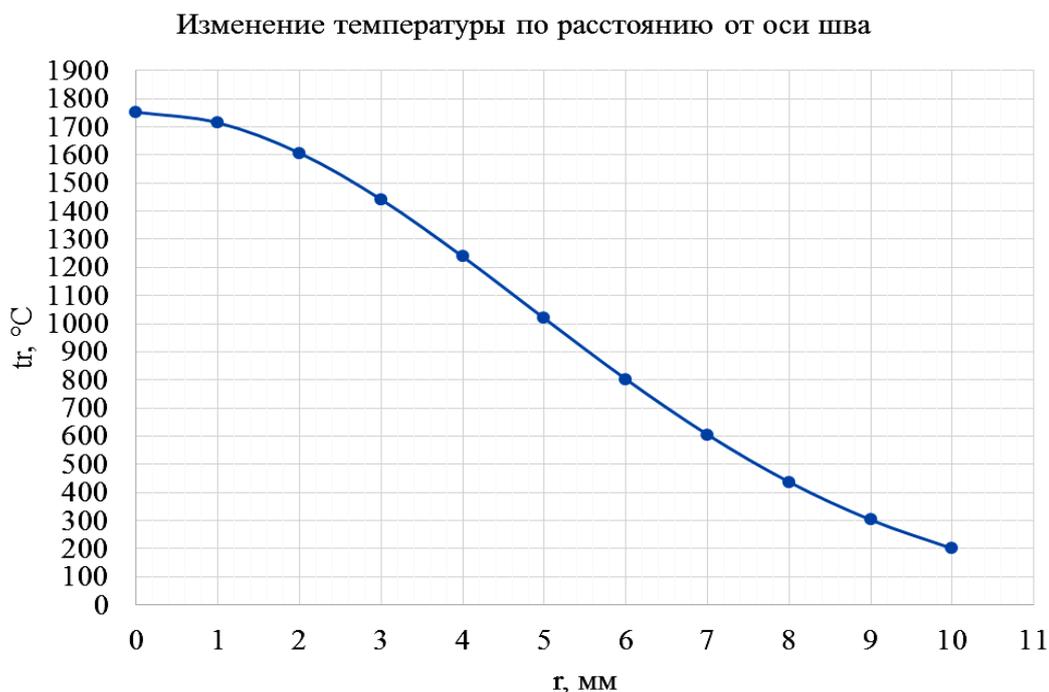


Рис. 5. Изменение температуры по координате r при точечной контактной сварке пластин толщиной $s=1$ мм.

Fig. 5. Temperature change in the r coordinate during spot contact welding of plates with a thickness of $s = 1$ mm.

Следовательно, диаметр зоны, ограниченной условием $t \geq t_{исп}$:

$$D_{исп} = 2 \cdot r_{исп} = 2 \cdot 5,5 = 11 \text{ мм}$$

Тогда, согласно формуле (3), найдем:

$$S_{исп} = 4 \cdot \pi \frac{D_{исп}^2}{4} = 4 \cdot \pi \frac{0,011^2}{4} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$$

Находим массу испарившегося цинка по формуле (1):

$$M_{ц} = S_{исп} \cdot \delta_{оц} \cdot \rho_{ц} = 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 7100 = 5,4 \text{ мг}$$

Следовательно, при точечной контактной сварке пластин толщиной $s_1 = s_2 = 1 \text{ мм}$ и толщиной цинкового покрытия $\delta_{оц} = 2 \text{ мкм}$ испаряется 5,4 мг цинка на одну точку шва.

В таблице 2 представлены результаты аналогичных расчетов массы испарившегося цинка для пластин и цинковых покрытий с разными толщинами на одну точку контакта.

Таблица 2. Масса паров цинка для пластин разных толщин, мг/точка

Table 2. Zinc vapor mass for plates of different thicknesses, mg/point

Толщина пластин s, мм	Толщина покрытия $\delta_{оц}$, мкм							
	2	5	10	40	100	150	200	270
0,4	3,1	7,8	15,7	62,6	156,6	234,9	313,2	422,8
0,5	3,5	8,7	17,3	69,4	173,5	260,2	347,0	468,4
0,8	4,6	11,5	22,9	91,8	229,4	344,2	458,9	619,5
1,0	5,4	13,6	27,1	108,4	271,1	406,6	542,2	731,9
2,0	10,6	26,6	53,1	212,5	531,3	797,0	1062,6	1434,6
3,0	15,0	37,5	75,1	300,3	750,7	1126,0	1501,3	2026,8
4,0	22,0	55,1	110,2	440,6	1101,6	1652,4	2203,2	2974,3
5,0	29,7	74,2	148,3	593,3	1483,3	2225,0	2966,6	4005,0
6,0	37,8	94,6	189,2	756,6	1891,5	2837,3	3783,0	5107,1

Расчет массы цинка при электродуговой сварке

Сначала определим справочные величины, общие для всех случаев сварки. Из формул (10) ÷ (13) следует, что плотность свариваемого металла ρ , плотность цинка $\rho_{ц}$, температура испарения цинка $t_{исп}$, удельная теплоемкость c и коэффициент теплопроводности λ свариваемого металла при средней температуре сварки 500°C , коэффициент поверхностной теплоотдачи α_0 для всех случаев могут быть приняты одинаковыми:

$$\rho = 7850 \text{ кг/м}^3; \rho_{ц} = 7100 \text{ кг/м}^3; t_{исп} = 906,2^\circ\text{C};$$

$$c = 670,4 \text{ Дж/кгК}; \lambda = 41,9 \text{ Вт/мК}; \alpha_0 = 33,52 \text{ Вт/м}^2\text{К}.$$

Среднюю скорость движения электрода так же допустимо принять для всех случаев одинаковой:

$$v = 3 \text{ мм/с}$$

Пример расчета массы испаряющегося цинка при электродуговой сварке обмазанными электродами пластин толщиной $s = 3$ мм и толщиной цинкового покрытия $\delta_{оц} = 2$ мкм

Из таблицы 1 для толщины пластины 3 мм принимаем силу тока $I=80$ А, рабочее напряжение $U=16$ В.

Тогда эффективную тепловую мощность q процесса нагрева находим по формуле (10):

$$q = \mu \cdot I \cdot U = 0,7 \cdot 80 \cdot 16 = 896 \text{ Вт}$$

Коэффициент теплоотдачи определяем по формуле (14):

$$b = \frac{2 \cdot \alpha_0}{c \cdot \rho \cdot s} = \frac{2 \cdot 33,52}{670,4 \cdot 7850 \cdot 0,003} = 4,246 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Коэффициент теплопроводности определяемый по формуле (15):

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} = \frac{41,9}{670,4 \cdot 7850} = 7,962 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

Тогда получаем уравнение для максимальных температур для данного случая по зависимости (13):

$$t_m(y) = \frac{0,484 \cdot q}{v \cdot c \cdot \rho \cdot s \cdot 2 \cdot y} \left(1 - \frac{b \cdot y^2}{2 \cdot a} \right) = \frac{0,484 \cdot 896}{0,003 \cdot 670,4 \cdot 7850 \cdot 0,003 \cdot 2 \cdot y} \cdot$$

$$\left(1 - \frac{4,246 \cdot 10^{-3} \cdot y^2}{2 \cdot 7,962 \cdot 10^{-6}} \right) = \frac{4,578}{y} (1 - 266,64 \cdot y^2)$$

По полученной зависимости для $t_m(y)$ строим график (рис. 6), по которому определяем, что температура испарения цинка $t_{исп} = 906,2^\circ\text{C}$ достигается на расстоянии $y_{исп} = 5$ мм от оси шва.

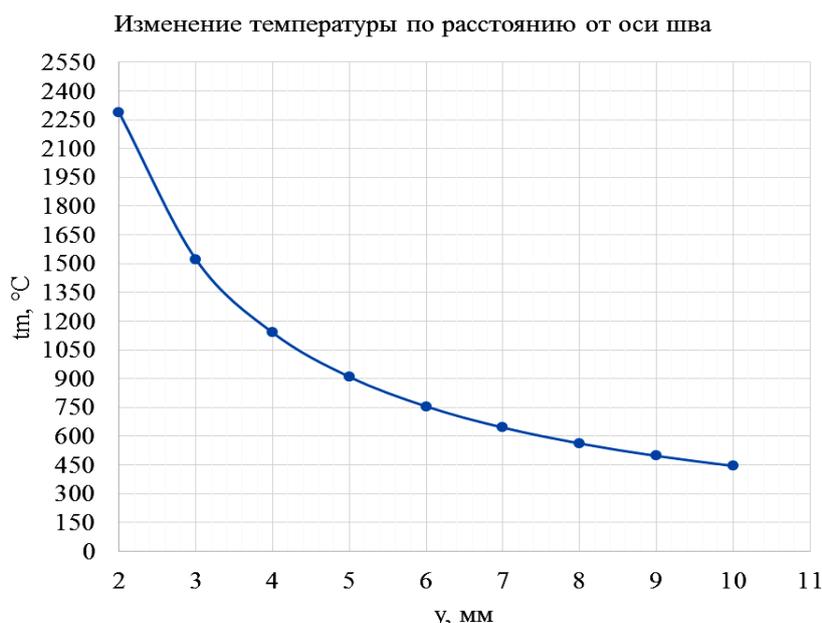


Рис. 6. Изменение температуры перпендикулярно оси стыкового шва при электродуговой сварке пластин толщиной $s=3$ мм.

Fig. 6. Temperature change perpendicular to the axis of the butt weld during electric arc welding of plates with a thickness of $s = 3$ mm.

Ширина зоны сварного шва $H_{усп}$, ограниченной условием $t \geq t_{усп}$:

$$H_{усп} = 2 \cdot y_{усп} = 2 \cdot 5 = 10 \text{ мм.}$$

Тогда, согласно формуле (2), найдем:

$$S_{усп} = 2 \cdot H_{усп} \cdot L_{усп} = 2 \cdot 0,01 \cdot 1 = 0,02 \text{ м}^2.$$

Находим массу испарившегося цинка по формуле (1):

$$M_{ц} = S_{усп} \cdot \delta_{оц} \cdot \rho_{ц} = 0,02 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 7100 = 284 \text{ мг.}$$

Следовательно, при электродуговой сварке пластин толщиной $s=3$ мм и толщиной цинкового покрытия $\delta_{оц}=2$ мкм испаряется 284 мг цинка на один метр шва.

В таблице 3 представлены результаты аналогичных расчетов массы испарившегося цинка для пластин с разными толщинами и с разными толщинами цинковых покрытий на один метр шва.

Таблица 3. Масса паров цинка для пластин разных толщин, мг/м

Table 3. Zinc vapor mass for plates of different thicknesses, mg/m

Толщина пластин s , мм	Толщина покрытия $\delta_{оц}$, мкм							
	2	5	10	40	100	150	200	270
1,5	248,5	621,3	1242,6	4970,3	12425,8	18638,6	24851,5	33549,5
2	318,7	796,9	1593,7	6375,0	15937,4	23906,2	31874,9	43031,1
3	284,0	712,6	1425,1	5700,4	14251,0	21376,5	28502,0	38477,7
4	271,1	677,8	1355,7	5422,7	13556,7	20335,1	27113,4	36603,1
5	217,4	543,5	1086,9	4347,8	10869,5	16304,2	21739,0	29347,6
6	181,3	453,3	906,7	3626,7	9066,8	13600,3	18133,7	24480,5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При контактной сварке количество испаряющегося цинка возрастает пропорционально толщине свариваемых пластин и пропорционально толщине цинкового покрытия.

При электродуговой сварке с увеличением толщины свариваемых деталей количество испаряющегося цинка сначала растет, потом начинает снижаться. Это связано с уменьшением ширины зоны сварного шва $H_{усп}$, ограниченной условием $t \geq t_{усп}$ в связи с распространением тепла вглубь металла. Из этого следует, что количество испаряющегося цинка, начиная с какой-то толщины, не зависит от толщины пластин, а зависит только от толщины защитного цинкового покрытия $\delta_{оц}$.

Учитывая, что ПДК оксида цинка равна $0,5 \text{ мг/м}^3$, даже одна точка контактного шва уже опасна для здоровья сварщика.

При необходимости сварки оцинкованных деталей обязательно нужно снимать цинковый слой механически или химически, или использовать мощную местную вентиляцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для защиты металла от коррозии часто используется цинкование, среди достоинств которого можно отметить достаточно недорогую стоимость и хорошие показатели эффективности.

Однако, при проведении сварочных работ с такими материалами возможно выделение крайне вредных веществ для организма человека. В ходе исследования было определено количество выделяемых вредных веществ при сварке деталей с защитным покрытием.

При анализе литературных данных не удалось найти точное значение концентрации паров цинка, только лишь отмечается их вредное воздействие на организм человека. Вопрос о предельно допустимой концентрации паров цинка остается открытым. В дальнейшем планируются работы именно в данной области.

Надежными способами избежать отравления являются совершенствование средств индивидуальной защиты и постоянное их применение при работе с цинком, обучение сварщиков работе с ними, а также создание грамотной искусственной вентиляции на производстве и частое проветривание помещений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Косарев В.В., Бабанов С.А. (2011). *Профессиональные болезни: учеб. пособие*. М.: Вузовский учебник: ИНФРА-М.
2. Смусин Я.С., Бережной Р.В., Томилин В.В., Ширинский П.П. (1980). *Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений*. М.: Медицина.
3. Райский М.И. (1953). *Судебная медицина*. М.: Медгиз.
4. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
5. Козловский С.Н. (2003). *Основы теории и технологии контактной точечной сварки: Монография*. Красноярск: СибГАУ.
6. Рыкалин Н.Н. (1951). *Расчеты тепловых процессов при сварке*. М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы.

References:

1. Kosarev, V.V. & Babanov, S.A. (2011). *Occupational diseases: textbook*. M.: University textbook: INFRA-M (in Russ.).
2. Smusin, Ya.S., Berezhnoy, R.V., Tomilin, V.V. & Shirinsky, P.P. (1980). *Manual on forensic medical examination of poisoning*. M.: Medicine (in Russ).
3. Raisky, M.I. (1953). *Forensic medicine*. M.: Medgiz (in Russ).
4. GOST (State Standard) 12.1.005-88. Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air (in Russ).

5. Kozlovsky S.N. (2003). *Fundamentals of theory and technology of contact spot welding*: Monograph. Krasnoyarsk: SibGAU, (in Russ).
6. Rykalin, N.N. (1951). *Calculations of thermal processes during welding*. M.: State Scientific and Technical Publishing House of Engineering Literature (in Russ).



Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов

О. Д. Арефьева^{1,2}, А. В. Ковехова^{1,2}✉, Л. А. Земнухова¹, Н. П. Моргун²

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Поступила в редакцию: 08.06.2022 г.; после доработки: 30.08.2022 г.; принята в печать: 06.09.2022 г.

Аннотация – В работе исследован углеродсодержащий материал как сорбент для удаления фенола из водных растворов, который получали гидролизом рисовой шелухи гидроксидом натрия с последующей карбонизацией твердого остатка при 400°C в условиях недостатка кислорода. Образец имеет сложную слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы и находится в рентгеноаморфном состоянии. Кинетические кривые показали, что сорбционное равновесие на ~ 85% достигается через 60 мин после начала сорбции, и подчиняется в большей степени модели псевдвторого порядка ($R^2 > 0,9$), что указывает на взаимодействие между сорбатом (фенолом) и функциональными группами сорбента. Изотерма адсорбции лучше всего описывается уравнением Дубинина-Астахова и относится к физической адсорбции, которая определяется его пористой структурой.

Ключевые слова: фенол; сорбция; углеродсодержащий сорбент; шелуха риса.

Technologies for elimination of chemical hazards

Application of carbon-containing sorbent from rice husk to remove phenol from aqueous solutions

Olga D. Arefieva^{1,2}, Anna V. Kovekhova^{1,2}✉, Liudmila A. Zemnukhova¹, and Natalia P. Morgun²

¹Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Received: June 8, 2022; Revised: August 30, 2022; Accepted: September 6, 2022

Abstract – In this work, a carbon-containing material was studied as a sorbent for removing phenol from aqueous solutions, which was obtained by hydrolysis of rice husks with sodium hydroxide

followed by carbonation of the solid residue at 400°C under conditions of oxygen lack. The sample has a complex layered-fibrous structure with pores of different shapes and is in an X-ray amorphous state. Kinetic curves have shown that the sorption equilibrium is reached by ~ 85% 60 minutes after the start of sorption, and obeys to a greater extent the pseudo-second order model ($R^2 > 0.9$), which indicates the interaction between the sorbate (phenol) and the functional groups of the sorbent. The adsorption isotherm is best described by the Dubinin-Astakhov equation and refers to physical adsorption, which is determined by its porous structure.

Keywords: phenol; sorption; carbon-containing sorbent; rice husk.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее приоритетных загрязнителей компонентов окружающей среды являются фенол и его производные. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных соединений и растворенных газов. Основными источниками загрязнения водной среды фенолами являются стоки красильного, лакокрасочного производств и нефтехимической промышленности [1].

Загрязнение природных вод фенолами встречается повсеместно на территории России, например, поверхностные водные источники Кемеровской области как одного из крупнейших промышленных регионов России [2], воды водохранилища города Пензы [3], система озер Кабан г. Казани [4], р. Тимптон в Южной Якутии [5], реки Волга и Ахтуба в пределах Астраханской области [6]. Высокое содержание фенолов отмечалось в поверхностных водах Приморского края (0,52 – 5,91 мг/дм³) [7].

Наиболее эффективным методом очистки сточных вод от фенолов является сорбция, которую можно применять при низких концентрациях загрязнений. В качестве сорбентов используют активированный уголь, золу, шлаки, генераторную пыль, природные и обработанные бентонитовые глины [8, 9, 10], макропористые смолы [11] и другие материалы. В [12] приведено около 100 работ, предлагающих различные материалы для удаления фенола и его производных. Следует отметить, что адсорбционная активность представленных материалов существенно изменяется в зависимости от их химического состава, физико-химических свойств, способов модификации поверхности, а также от исходной концентрации фенолов.

Во многих исследованиях в качестве сорбентов для очистки фенолсодержащих вод предлагается использовать отходы различных производств. Например, авторами работы [13] изучены характеристики сорбента, основой которого являются отходы буровых работ, в [14] предложен минеральный железосодержащий осадок, получаемый в результате обезжелезивания артезианской воды.

В литературе широко рассматривается удаление фенола из сточных вод с помощью углеродных сорбентов, получаемых из разнообразного сырья.

Перспективным материалом для удаления фенола из водных растворов является графен [15]. В [16] для очистки сточных вод коксохимического завода использовали образец кокса, приготовленный путем карбонизации различных смесей твердых и мягких коксующихся углей. Активированные углеродные волокна обладают целым рядом преимуществ, которые делают их применение более предпочтительными по сравнению с традиционными гранулированными активированными углями: большей геометрической поверхностью; развитой однородной микропористой структурой; реакционноспособными группами на поверхности [17].

Снизить стоимость углеродных материалов можно за счет использования в качестве сырья для их получения разнообразных отходов. В работе [18] в качестве сырья был предложен древесный уголь-сырец из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, и гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода. Углеродный материал можно получать из тростника [19], скорлупы фисташкового и грецкого орехов [20], листьев дерева Ним, опилок аравийской акации [21], коры пальмового дерева [22], соломы тмина [23], остатков табака [24], плодовых оболочек риса [25–27].

Таким образом, обзор литературы показал, что предложено достаточно много материалов для сорбционной очистки фенолсодержащих сточных вод. Наиболее перспективными являются дешевые материалы как природного происхождения, так и отходы различных производств, в частности, отходы производства риса. Из рисовой шелухи можно получать волокнистые углеродсодержащие продукты, которые обладают микропористой структурой. Но в результате переработки шелухи образуются щелочные гидролизаты, которые состоят на 30 – 40% из минеральных и на 60 – 70% из органических веществ. Органическая часть включает лигнин (30 – 35%) и продукты разрушения углеводов (30 – 35%) [28]. Основным неорганическим элементом в щелочном гидролизате является кремний, извлекаемый из шелухи в виде силиката натрия, из которого можно получать кремнийсодержащие вещества [29]. Суммарный выход полисахаридов из шелухи риса колеблется в зависимости от сорта растения и способа обработки в диапазоне от 0,9 % до 14,5%. Полисахариды щелочной экстракции содержат остатки арабинозы, ксилозы, глюкозы и галактозы [30]. Лигнины натронных варок являются реальным источником бессернистых лигнинов [31]. В работах [32, 33] разработан щелочной процесс одновременного получения диоксида кремния, щелочного лигнина и твердого остатка, содержащего целлюлозу из рисовой шелухи.

Цель данной работы – исследовать сорбцию фенола из водных растворов углеродсодержащим сорбентом, полученным из плодовых оболочек риса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования был волокнистый остаток рисовой шелухи (ВО РШ). Образец получали путем гидролиза рисовой шелухи (РШ) раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л при нагревании до 90°C в течение

часа. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отфильтровывали и получали волокнистый остаток. Далее волокнистый остаток промывали дистиллированной водой до нейтральных промывных вод ($\text{pH} \approx 7$), высушивали до воздушно-сухого состояния при $t = 25^\circ\text{C}$. Карбонизацию подготовленного сырья проводили в алюминиевых конвертах при $t = 400^\circ\text{C}$ в муфельной печи со скоростью нагрева 10°C в минуту до требуемой температуры и выдержкой при этой температуре в течении двух часов, согласно [34]. Далее образец промывали дистиллированной водой для удаления красящих веществ и высушивали до постоянной массы при $t = 105^\circ\text{C}$. Выход образца, который обозначен как ВО-РШ, составил $\sim 30\%$.

Приготовление основного и рабочего растворов фенола

В качестве основного раствора использовали раствор фенола с концентрацией 1 мг/мл, который готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Растворы фенола необходимых концентраций получали разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Содержание фенола определяли фотометрически, используя реакцию Фолина с фенольным реагентом Фолина [35]. В качестве стандартного раствора при анализе использовали раствор фенола в воде.

Извлечение фенола из водных растворов

Эксперименты по сорбции фенола из водных растворов проводили в статических условиях. Навеску сорбента массой 0,2 г заливали 50 мл искусственно загрязненной водой, затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 ч для установления равновесия. Остаточное содержание фенола определяли фотометрически, используя реакцию Фолина.

По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола (Γ , мг/г) по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_e) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где m – масса сорбента, г;

$C_{\text{исх.}}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, мг/л;

V – объем пробы, мл.

Эффективность извлечения фенола из водных растворов (η , %) вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{исх.}} - C_e}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх.}}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, мг/мл.

Методы исследования образца

Определение массовой доли влаги проводили по ГОСТ 12597-67, зольности – по ГОСТ 12596-67, массовой доли водорастворимых веществ и pH водной вытяжки образцов – по ГОСТ 4453-74, насыпной плотности – по ГОСТ 8269.0-97, истинной плотности – по ГОСТ 8269.0-97.

Сорбционную активность образцов по метиленовому синему и метиловому оранжевому устанавливали в соответствии с ГОСТ 4453-74, по йоду – с ГОСТ 6217-74.

Инструментальные методы исследования

Для исследования строения углеродных сорбентов были записаны ИК-спектры поглощения в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в бромиде калия на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). Рентгенофазовый анализ тех же образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия).

Элементный анализ углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи и зольного остатка, полученного при $850 \text{ }^\circ\text{C}$, выполнен с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на портативном спектрометре S2 PUMA (Bruker, Германия).

Морфологию образцов и анализ поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Phenom XL (Нидерланды).

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, США).

Исследование кинетики и термодинамики сорбции фенолов из водных растворов

Эксперимент проводили в статических условиях. В конические колбы на 100 мл отбирали по 50 мл искусственно загрязненной воды (0,04 ммоль/л фенола) и добавляли по 0,2 г сорбента. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 0,5; 1; 3; и 6 ч. Далее определяли остаточное содержание фенола в растворе. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола по формуле (1) и строили кинетическую кривую зависимости величины сорбции от времени. Кинетические исследования проводили при температурах 298, 308 и 338 К.

Для анализа полученной кинетической кривой сорбции фенола были применены две кинетические модели [36]: псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдовторого порядка. Обработкой изотерм адсорбции фенола при трех температурах 298, 308 и 338 К рассчитывались термодинамические константы процесса адсорбции, согласно [37].

Построение изотермы сорбции фенолов

Изотерма сорбции фенола была построена методом отдельных навесок. Сорбцию проводили при температуре 298 К. В конические колбы на 100 мл помещали 50 мл искусственно загрязненной воды и 0,2 г высушенного до постоянного веса сорбента. В качестве искусственно загрязненных растворов использовали водные растворы с концентрацией фенола от 0,003 до 0,17 ммоль/л. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 ч. Далее определяли остаточное

содержание фенола. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали величину сорбции фенола по формуле (1).

Изотерма сорбции была аппроксимирована уравнениями Ленгмюра (7) и Дубинина-Астахова (8) [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и свойства углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи

В табл. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа углеродсодержащего образца из ВО-РШ. Для сравнения приведены данные для образца БАУ по ГОСТ [39]. Содержание углерода в образце ВО РШ, определенного, согласно [40], составляет ~ 70 %. Основным примесным элементом в образцах ВО РШ и БАУ является кальций. Кремний остается в волокнистом остатке рисовой шелухи, так как при щелочном гидролизе не все кремнийсодержащие соединения экстрагируются в гидролизат.

Таблица 1. Химический состав углеродсодержащих образцов, %

Table 1. Chemical composition of carbon-containing samples, %

Образцы	Si	Na	Ca	K
ВО-РШ	0,70	н/о*	1,32	н/о
БАУ[39]	н/о	н/о	2,50	1,50

*н/о – не обнаружено

Морфология образца сложная. Общий вид поверхности имеет морфологические признаки (выпуклости на внешней стенке, канальная структура макропор), характерные для карбонизированных растительных материалов. Образец имеет слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы – щелевидными и круглыми (рис. 1). Полученный образец ВО-РШ находится в рентгеноаморфном состоянии, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

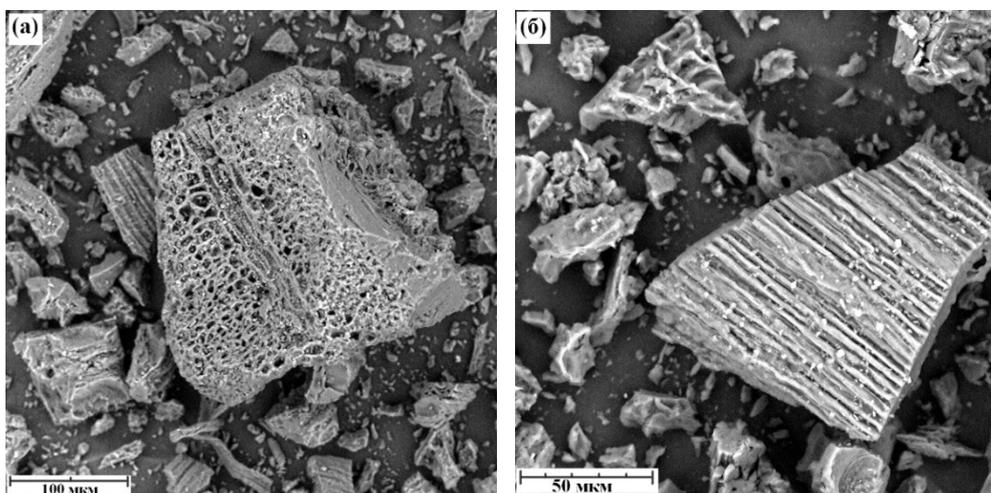


Рис. 1. Микрофотографии углеродсодержащего образца ВО-РШ

Fig. 1. SEM images of a carbon-containing sample FR-RH

Исследуемый сорбент имеет смешенную пористую структуру со средним радиусом пор 5,6 нм. В образце также присутствует небольшой объем микропор (0,009 см³/г) со средним диаметром микропор 1,74 нм (табл. 2).

Таблица 2. Структурные характеристики сорбента ВО-РШ по низкотемпературной адсорбции азота

Table 2. Structural characteristics of the FR-RH sorbent for low-temperature nitrogen adsorption

Структурные характеристики	Значения
Объем микропор (по Дубинину-Радушкевичу), см ³ /г	0,007
Объем микропор (по Дубинину-Астахову), см ³ /г	0,009
Средний диаметр микропор (по Дубинину-Астахову), нм	1,74
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	4,94
Средний радиус пор, нм	5,6

Физико-химические свойства образца

Насыпная плотность образца ВО-РШ в 2 раза меньше, чем у угля БАУ, что связано со структурой лигноцеллюлозы, входящей в состав растительного сырья. Влажность образца, массовая доля водорастворимых веществ соответствует нормам ГОСТ для древесных активированных углей марки БАУ. Полученный образец имеет невысокую сорбционную активность по метиловому оранжевому, метиленовому синему и йоду (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химическая характеристика углеродсодержащих образцов

Table 3. Physico-chemical characteristics of carbon-containing samples

Показатели	ВО-РШ	БАУ [39]
Насыпная плотность, кг/м ³	120	240
Истинная плотность, г/см ³	1,3	н/у*
рН водной вытяжки	7,0	н/у
Массовая доля влаги, %	4	10
Массовая доля золы, %	4	н/у
Массовая доля водорастворимых веществ, %	1	10
Сорбционная активность по метиловому оранжевому, мг/г	17	н/у
Сорбционная активность по метиленовому синему, мг/г	7	н/у
Сорбционная активность по йоду, %	18	60

*н/у – не установлено

Кинетика и термодинамика адсорбции

Кинетические кривые показывают, что сорбционное равновесие на ~ 85 % достигается через 60 мин после начала сорбции, т.е. этого времени достаточно для поглощения фенола из водного раствора (рис. 2). Анализ полученной

временной зависимости по известным моделям [41–43] показал, что сорбция фенола подчиняется в большей степени модели псевдвторого порядка ($R^2 > 0,9$) (табл. 4). Это указывает на то, что процесс сорбции определяется взаимодействием между сорбатом (фенолом) и функциональными группами сорбента.

Таблица 4. Параметры кинетических моделей

Table 4. Parameters of kinetic models

Порядок кинетики сорбции			
n=1		n=2	
k_1, c^{-1}	R^2	$k_2, \text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{с})^{-1}$	R^2
1,3278	0,78	0,2055	1

Проведены кинетические исследования при температурах 298, 308 и 338 К. Из рис. 2 видно, что при повышении температуры сорбция снижается. Это можно объяснить тем, что повышение температуры способствует десорбции фенола, вследствие чего количество адсорбированного вещества уменьшается.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298} имеет отрицательное значение ($-7,62$ кДж/моль), что указывает на самопроизвольность процесса. Отрицательная величина ΔH ($-15,11$ кДж/моль) показывает, что процесс является экзотермическим. Отрицательное изменение энтропии ΔS ($-25,12$ Дж/(моль·К)) свидетельствует о достаточно низкой подвижности молекул в слое при адсорбции из раствора.

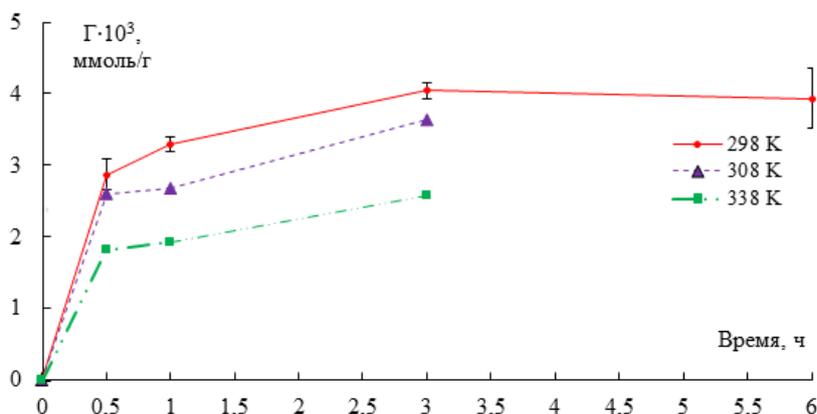


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции фенола сорбентом ВО-РШ

Fig. 2. Kinetic curves of phenol sorption by the sorbent FR-RH

Изотерма адсорбции

Изотерма сорбции была построена в диапазоне концентраций фенола от 0,003 до 0,17 ммоль/л, которые встречаются в природных и сточных водах. На рисунке 3 представлена изотерма сорбции фенола. Экспериментальная изотерма адсорбции фенола углеродсодержащим сорбентом из волокнистого остатка рисовой шелухи относится к IV типу изотерм адсорбции по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера) [44]. Данный тип изотермы характерен для адсорбции в мезопорах. Но, как видно из рис. 3, экспериментальная изотерма отклоняется вверх при высоких

концентрациях фенола и, возможно, это связано с присутствием тонких пор (табл. 2).

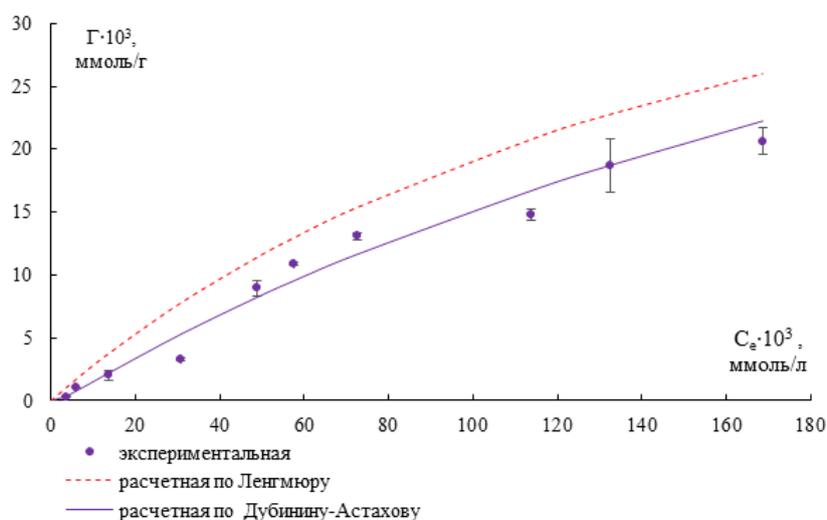


Рис. 3. Изотермы сорбции фенола углеродсодержащим сорбентом ВО-РШ.

Fig. 3. Isotherms of phenol sorption by a carbon-containing sorbent FR-RH.

Изотерма сорбции была линейризована в координатах уравнений Ленгмюра и Дубинина-Астахова [38]. Уравнение Дубинина-Астахова было прологарифмировано при $n = 1-6$. Максимальный коэффициент аппроксимации получен при $n = 3$ (табл. 5). Известно, что для подавляющего большинства активных углей $n = 2$, для исследуемого углеродного материала ВО-РШ отклонение параметра n , возможно, связано с его волокнистой структурой.

Таблица 5. Результаты обработки изотерм адсорбции фенола углеродсодержащим сорбентом ВО-РШ в рамках моделей Ленгмюра и Дубинина-Астахова

Table 5. Results of processing of phenol adsorption isotherms with a carbon-containing sorbent FR-RH in the framework of Langmuir and Dubinin-Astakhov models

Уравнение	Уравнение линейризации	Параметры моделей
Ленгмюр	$y = 3,3909x + 18,384$ $R^2 = 0,9884$	$K = 5,42$ г/ммоль $\Gamma_{\infty} = 0,054$ ммоль/г $S_{vd} = 13,09$ м ² /г
Дубинин-Астахов	$y = -1,0591x + 5,3697$ $R^2 = 0,967$ (n=1)	-
	$y = -0,0511x - 0,0375$ $R^2 = 0,974$ (n=2)	-
	$y = -0,0032x - 1,8303$ $R^2 = 0,977$ (n=3)	$K = 2,09 \cdot 10^{-4}$ моль ³ /кДж ³ $\Gamma_{\infty} = 0,160$ ммоль/г $E = 16,85$ кДж/моль $W = 0,014$ см ³ /г
	$y = -0,0002x - 2,7178$ $R^2 = 0,975$ (n = 4)	-
	$y = -2E-05x - 3,2424$ $R^2 = 0,969$ (n = 5)	-
	$y = -1E-06x - 3,5852$ $R^2 = 0,961$ (n = 6)	-

По уравнению Дубинина-Астахова была определена величина энергии, которая имеет невысокое значение (16,85 кДж/моль), свидетельствующее о физическом характере процесса адсорбции фенола.

Экспериментальная изотерма наиболее близка к изотерме, рассчитанной по уравнению Дубинина-Астахова. Полученный результат указывает на то, что адсорбция фенола исследуемым сорбентом ВО-РШ, в основном, определяется объемом микропор. Уравнение Ленгмюра также применимо для описания процесса адсорбции, что свидетельствует о взаимодействии фенола с активными центрами на поверхности образца ВО-РШ.

Влияние поверхностных функциональных групп на адсорбцию фенола

Химическая структура адсорбента имеет важное значение для понимания процесса адсорбции. Метод ИК-спектроскопии позволяет выявить характерные функциональные группы, которые играют роль в адсорбции ароматических соединений.

ИК-спектр поглощения образца ВО-РШ (рис. 4) содержит полосы поглощения валентных (3443 см^{-1}) и деформационных (1615 см^{-1}) колебаний ОН-групп, валентных колебаний карбоксильных групп (1699 см^{-1}), конденсированных ароматических структур (1615 см^{-1} , где также проявляются деформационные колебания ОН-групп), валентных и деформационных колебаний алифатических групп (2922 см^{-1} и 1438 см^{-1}), валентных колебаний групп С–О (1206 см^{-1}), плоскостных деформационных колебаний С–Н ароматических углеводородов (588 см^{-1}) [46, 47]. После сорбции фенола наблюдается смещение полосы валентных колебаний групп С–О при 1206 см^{-1} в низкочастотную область (1171 см^{-1}). Исходя из этих наблюдений можно констатировать, что данные функциональные группы принимают участие в адсорбции фенола, возможно, за счет образования водородных связей.

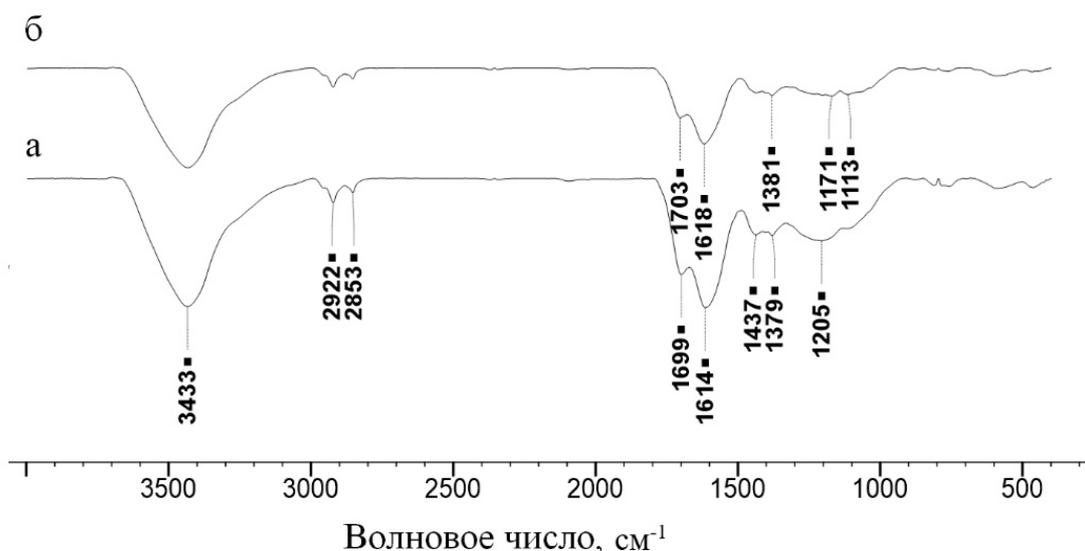


Рис. 4. ИК-спектры образца ВО-РШ до (а) и после (б) сорбции фенола

Fig. 4. FT-IR spectra of the sample FR-RH before (a) and after (b) phenol sorption

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образец углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи (ВО-РШ) находится в аморфном состоянии и имеет слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы. Образец содержит, в основном, углерод и кислород, примесными элементами являются кальций и кремний. Обработка кинетических данных показала, что процесс сорбции фенола на углеродсодержащем сорбенте из волокнистого остатка рисовой шелухи протекает благодаря диффузии и химическому взаимодействию с поверхностными функциональными группами сорбента. Полученные значения термодинамических параметров ($\Delta G = -7,62$ кДж/моль, $\Delta H = -15,11$ кДж/моль, $\Delta S = -25,12$ Дж/(моль·К)) указывают на то, что процесс адсорбции фенола является самопроизвольным и энергетически выгодным. Показано, что в изученном диапазоне концентраций фенола (0,004 – 0,170 ммоль/л) процесс адсорбции лучше всего описывается уравнением Дубинина-Астахова и относится к физической адсорбции, которая определяется его пористой структурой.

Отработанный сорбент ВО-РШ регенерировать экономически нецелесообразно, так как он получен из отходов. Данный материал можно сжигать при температуре 500°C, при этом образующаяся зола имеет 4 класс опасности согласно [45], которую допускается использовать в качестве инертного материала на полигонах для твердых коммунальных отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1 Чачина С.Б. (2011). Использование высших водных растений: эйхорнии, ряски малой и валлиснерии спиралевидной для доочистки сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОМПЗ». *Омский научный вестник*, 1(104), 196–200.
- 2 Беляева О.В., Голубева Н.С., Великанова Е.С., Гора Н.В. (2012). Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола. *Техника и технология пищевых производств*, 1(24), 143–146.
- 3 Коростелева А.В. (2011). Способ очистки сточных вод от фенолов. *Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В. Г. Белинского*, 25, 585–589.
- 4 Маслов Н.В., Мовчан Н.И., Трутнева В.А. (2015). Применение статистических методов при мониторинге содержания фенола в составе поверхностных вод озер экосистемы Кабан. *Вестник технологического университета*, 18(6), 179–184.
- 5 Николаева Н.А., Ноговицын Д.Д., Салова Т.А., Пинигин Д.Д. (2014). Исследования качественного состояния воды бассейна р. Тимптон в связи с проектированием Канкунской ГЭС. *Фундаментальные исследования*, 9(10), 2241–2245.
- 6 Боронина Л.В., Абуова Г.Б. (2011). Водные ресурсы Астраханской области – источники водоснабжения. *Естественные науки*, 3(36), 32–39.
- 7 Потенко Е.И., Жукова Н.И., Арефьева О.Д. (2018). Фенольные соединения в поверхностных и питьевых водах Приморского края. *Вестник ДВО РАН*, 5, 120–123.

- 8 Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И. (2017). Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов. *Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура*, 8(2), 52–63.
- 9 Kaleta J., Papciak D., Puzskarewicz A. (2013). Assessment of usability of bentonite clays for removing phenol from water solutions. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 15(1), 2352–2368.
- 10 Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Asasian, N. (2012). An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater. *Applied Clay Science*, 59(60), 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.016>
- 11 Chao L., Hong Z., Li Z., Gang Z. (2010). Study on adsorption characteristic of macroporous resin to phenol in wastewater. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(3), 417–424. <https://doi.org/10.1002/cjce.20289>
- 12 Lin S., Juang R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 90(3), 1336–1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- 13 Обьедкова О.А., Алыкова Т.В. (2008). Сорбционные удаления фенола из воды. *Геология, география и глобальная энергия*, 2(29), 78–81.
- 14 Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Фуфаева М.С. (2010). Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды. *Известия Томского политехнического университета*, 317(3), 49–53.
- 15 Gaber D.A., Haija A.H., Eskhan A., Banat F. (2017). Graphene as an efficient and reusable adsorbent compared to activated carbons for the removal of phenol from aqueous solutions. *Water Air and Soil Pollution*, 228(9), 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3499-x>
- 16 Sahoo P., Das R., Das N. (2017). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions and coking wastewater by coke produced from hard and soft coking coals. *Desalination and Water Treatment*, 86, 139–149. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21309>
- 17 Сивакова Л.Г. (2007). Кинетика сорбции фенола на углеродном материале. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2(60), 94–96.
- 18 Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. (2004). Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод. *Химия растительного сырья*, 2, 67–71.
- 19 Чухрина В.В., Золотарева Н.В. (2014). Изучение адсорбционной способности угольно-минерального сорбента по отношению к фенолу. *Успехи в химии и химической технологии*, 28(1(150)), 131–133.
- 20 Pajooheshfar S., Saeedi M. (2009). Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environmental Research*, 81(6), 641–648. <https://doi.org/10.2175/106143008X390780>
- 21 Ingole R., Lataye D. (2015). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution using activated carbon prepared from babul sawdust. *J. Hazard Toxic Radioact. Waste*. 19(4), 04015002. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000271](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000271)
- 22 Garba A., Nasri N.S., Basri H., Ismail R., Majid Z.A., Hamza U., Mohammed J. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution on a modified palm shell-based carbon: fixed-bed adsorption studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29488–29499. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184187>
- 23 Rahdar S., Khaksefidi R., Alipour V., Saeidi M., Narooie R.M., Salimi A., Biglari H., Baneshi M.M., Ahamadabadi M. (2016). Phenol adsorptive by cumin straw ash from aqueous environments. *ИОАВ Journal*. 7(2), 536–541.
- 24 Kilic M., Apaydin-Varol E., Putun A. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 189(1-2), 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- 25 Mahvi A.H., Maleki A., Eslami A. (2004). Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous system. *American Journal of Applied Sciences*, 1(4), 321–326. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2004.321.326>

- 26 Ahmaruzzaman M., Sharam D. (2005). Adsorption of phenols from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci*, 287(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075>
- 27 Mbui D.N., Shiundu P., Ndonye R., Kamau G.N (2002). Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 978–984. <https://doi.org/10.1039/B207257M>
- 28 Григорай О.Б., Иванов Ю.С., Комиссаренков А.А., Смолин А.С. (2011). *Газификация черного щелока сульфатного производства : учеб. Пособие*. Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТУРП.
- 29 Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковшун А.А. (2011). Состав и очистка сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовой шелухи. *Химия в интересах устойчивого развития*. 19(5), 509–514.
- 30 Земнухова Л. А., Томшич С. В., Мамонтова В. А., Командрова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. (2004). Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи. *Журнал прикладной химии*. 77(11), 1901–1904.
- 31 Lora J.H. & Glasser W.G. (2002). Resent industrial application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*. 10, 39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- 32 Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. (2019). Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы. *Проблемы региональной экологии*. 2, 5–11. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-12005>
- 33 Арефьева О.Д., Сединкина Е.С., Земнухова Л.А., Смицких К.В. (2020). Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи. *Вестник ДВО РАН*. 6, 91–98. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.011>
- 34 Arnal P.M. (2015). Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal. *MethodsX*, 2, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.03.009>
- 35 Tannin and lignin : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Washington, 5550*, 988–992.
- 36 Janos P., Buchtova H., Ryznarova M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, 37, 4938–4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
- 37 Фролов Ю.Г. (1988). *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: Химия.
- 38 Кельцев Н.В. (1984). *Основы адсорбционной техники*. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия.
- 39 ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый.
- 40 Терентьев А.П., Лускина Б.М. (1959). Элементарно-органический анализ методом "мокрого сжжения". *Журнал аналитической химии*, 1, 112–117.
- 41 Солдаткина Л.М., Сагайдак Е.В. (2010). Кинетика адсорбции водорастворимых красителей на активных углях. *Химия и технология воды*. 32(4), 388–398.
- 42 Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н., Ланин С.Н., Смирнов В.В. (2011). Адсорбционные и газохроматографические свойства силохромов, модифицированных серебром. *Вестник Московского Университета, Серия 2: Химия*, 52(2), 102–107.
- 43 Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. (2014). Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах. *Известия Самарского научного центра РАН*, 16(4(3)), 611–614.
- 44 Грег С., Синг К. (1984). *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*: пер. с англ., 2-е издание. М.: Мир.
- 45 Приказ МПР РФ от 4 декабря 2014 года N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I – V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду».
- 46 Тарковская И.А. (1981). *Окисленный уголь*. Киев: Наук. думка.
- 47 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. (2011). *Спектрометрическая идентификация органических соединений*: пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.

References:

- 1 Chachina, S.B. (2011). The Use of the Higher Water Plants: Vallisneria spirali, eichornia crassipes, lemna minor, for additional cleaning of sewage at "Gaspromneft Refinery". *Omsk Scientific Bulletin*, 1(104), 196–200.
- 2 Belyaeva, O.V., Golubeva, N.S., Velikanova, E.S. & Gora N.V. (2012). Use of New Carbon Adsorbents for Water Cleaning From Phenol. *Food Processing: Techniques and Technology*, 1(24), 143–146.
- 3 Korosteleva, A.V. (2011). A method of wastewater treatment from phenols. *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. V. G. Belinskogo = News of Penza State Pedagogical University named after V. G. Belinsky*, 25. 585–589 (in Russ).
- 4 Maslov, N.V., Movchan, N.I. & Trutneva, V.A. (2015). Application of statistical methods for monitoring the phenol content in the surface waters of lakes of the Kaban ecosystem. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 18(6). 179–184 (in Russ).
- 5 Nikolaeva, N.A., Nogovitsyn, D.D., Salova, T.A. & Pinigin D.D. (2014). Study of Qualitative State of Water of the Timpton River Basin in Connection With Engineering Of The Kankunskaya HPP. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 9(10). 2241–2245 (in Russ).
- 6 Boronina, L.V. & Abuova, G.B. (2011). Water resources of the Astrakhan region – sources of water supply. *Estestvennye nauki = Natural sciences*, 3(36). 32–39 (in Russ).
- 7 Potenko E.I., Zhukova N.I. & Arefieva O.D. (2018). Phenolic Compounds in Surface and Drinking Water Of Primorsky Krai. *Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences*, 5. 120–123.
- 8 Smirnova, V.S., Khudorozhkova ,S.A. & Ruchkinova, O.I. (2017). Dephenolization of highly concentrated wastewater from industrial enterprises. *Vestnik Permskogo Nacional'nogo Issledovatel'skogo Politekhnicheskogo Universiteta. Stroitel'stvo i arhitektura = Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and architecture*, 8(2). 52–63 (in Russ).
- 9 Kaleta, J., Papciak, D. & Puskarewicz, A. (2013). Assessment of usability of bentonite clays for removing phenol from water solutions. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 15(1). 2352–2368.
- 10 Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M. & Asasian N. (2012). An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater. *Applied Clay Science*, 59(60). 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.016>
- 11 Chao, L., Hong, Z., Li, Z. & Gang Z. (2010). Study on adsorption characteristic of macroporou resin to phenol in wastewater. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(3). 417–424. <https://doi.org/10.1002/cjce.20289>
- 12 Lin, S., Juang, R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 90(3). 1336–1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- 13 Obedkova, O.A. & Alykova, T.V. (2008). Sorption removal of phenol from water. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya = Geology, geography and global energy*, 2(29). 78–81 (in Russ).
- 14 Sirotkina, E.E., Pogadaeva, N.I. & Fufaeva M.S. (2010). Cryogel is a sorbent based on polyvinyl alcohol and iron-containing sediment for removing oil and phenol from water. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = News of Tomsk Polytechnic University*, 317(3). 49–53. (in Russ)
- 15 Gaber, D.A., Haija, A.H., Eskhan, A, Banat, F. (2017). Graphene as an efficient and reusable adsorbent compared to activated carbons for the removal of phenol from aqueous solutions. *Water Air and Soil Pollution*, 228(9). 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3499-x>
- 16 Sahoo, P., Das, R., & Das, N. (2017). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions and coking wastewater by coke produced from hard and soft coking coals. *Desalination and Water Treatment*, 86. 139–149. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21309>
- 17 Sivakova, L.G. (2007). Kinetics of phenol sorption on carbon material. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2(60). 94–96. (in Russ)

- 18 Eremina, A.O., Golovina, V.V., Ugai, M.Yu. & Rudkovsky A.V. (2004). Carbon adsorbents from wood waste in the process of purification of phenol-containing waters. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2. 67–71. (in Russ)
- 19 Chukhrina, V.V., & Zolotareva, N.V. (2014). Studying of the Adsorptive Ability of a Carbon-Mineral Sorbent in Relation to Phenol. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 28(1(150)). 131–133. (in Russ)
- 20 Pajooeshfar, S., & Saeedi, M. (2009). Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environmental Research*, 81(6). 641–648. <https://doi.org/10.2175/106143008X390780>
- 21 Ingole, R., & Lataye, D. (2015). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution using activated carbon prepared from babul sawdust. *J. Hazard Toxic Radioact. Waste*. 19(4). 04015002. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000271](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000271)
- 22 Garba, A., Nasri, N.S., Basri, H., Ismail, R., Majid, Z.A., Hamza, U., & Mohammed, J. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution on a modified palm shell-based carbon: fixed-bed adsorption studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(60). 29488–29499. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184187>
- 23 Rahdar, S., Khaksefidi, R., Alipour, V., Saeidi, M., Narooie, R.M., Salimi, A., Biglari, H., Baneshi, M.M., & Ahamadabadi M. (2016). Phenol adsorptive by cumin straw ash from aqueous environments. *IIOAB Journal*. 7(2). 536–541.
- 24 Kilic, M., Apaydin-Varol, E., & Putun, A. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Nazardous Materials*. 189(1-2). 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- 25 Mahvi, A.H., Maleki, A., & Eslami, A. (2004). Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous system. *American Journal of Applied Sciences*, 1(4). 321–326. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2004.321.326>
- 26 Ahmaruzzaman, M., & Sharam, D. (2005). Adsorption of phenols from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci*, 287(1). 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075>
- 27 Mbui, D.N., Shiundu, P., Ndonge, R., & Kamau, G.N (2002). Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6). 978–984. <https://doi.org/10.1039/B207257M>
- 28 Grigoraj, O.B., Ivanov, Yu.S., Komissarenkov, A.A. & Smolin A.S. (2011). Gasification of black liquor of sulfate production. Saint-Petersburg : SPbGTURP.
- 29 Zemnukhova, L.A., Arefyeva, O.D. & Kovshun A.A. (2011). Composition and purification of waste water from the alkaline hydrolysis of rice shuck. *Chemistry for Sustainable Development*. 19(5), 509–514.
- 30 Zemnukhova, L.A., Tomshich, S.V., Mamontova, V.A., Komandrova, N.A., Fedorishcheva, G.A. & Sergienko, V.I. (2004). Composition and properties of polysaccharides from rice husk. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 77(11), 1883–1887.
- 31 Lora, J.H. & Glasser, W.G. (2002). Resent industrial application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*. 10, 39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- 32 Nghia, N.H., Zenitova, L.A. & Dien L.Q. (2019). Integrated processing of waste from rice production with the simultaneous production of silicon dioxide, lignin and cellulose. *Regional Environmental Issues*. 2, 5–11. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-12005>
- 33 Arefieva, O.D., Sedinkina, E.S., Zemnukhova, L.A. & Smitskih K.V. (2020). Ecological and economic assessment of the integrated rice husk processing scheme. *Vestnik of the far east branch of the russian academy of sciences*. 6, 91–98. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.011>
- 34 Arnal, P.M. (2015). Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal. *MethodsX*, 2. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.03.009>

- 35 Tannin and lignin : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Washington, 5550, 988–992.*
- 36 Janos, P., Buchtova, H., & Ryznarova, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research, 37.* 4938–4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
- 37 Frolov, Yu.G. *Course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems.* M.: Chemistry, 1988. 464 p. (in Russ.)
- 38 Keltsev, N.V. *Fundamentals of adsorption technology.* 2nd ed., reprint. and additional M.: Chemistry, 1984. 592 p. (in Russ.)
- 39 GOST (State Standard) 6217-74. Crushed active wood coal.
- 40 Terentyev, A.P., & Luskina, B.M. (1959). Elementary organic analysis by the method of "wet burning". *ZHurnal analiticheskoy himii = Journal of Analytical Chemistry, 1.* 112–117. (in Russ)
- 41 Soldatkina, L.M. & Sagaidak, E.V. (2010). Kinetics of adsorption of water-soluble dyes on active coals. *Himiya i tekhnologiya vody = Chemistry and technology of water, 32(4),* 388–398.
- 42 Khokhlova, T.Д., Vlasenko, E.B., Khryashchikova, D.N., Lanin, S.N. & Smirnov, V.V. (2011). Adsorption and (in Russ.) gas-chromatographic properties of silver-modified silicas. *Moscow University Chemistry Bulletin, Series 2: chemistry, 52(2),* 102–107.
- 43 Romancova, I.V., Burakov, A.E. & Kucherova, A.E. (2014). Research the kinetics of liquid-phase adsorption process of organic substances on hybrid nanostructured carbon sorbents. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN = Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 16(4(3)),* 611–614. (in Russ.)
- 44 Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity:* Second Edition. Academic press.
- 45 Order of the MPR of the Russian Federation No. 536 "On approval of Criteria for Assigning waste to hazard classes I-V according to the degree of negative impact on the environment". December 4, 2014.
- 46 Tarkovskaya, I.A. (1981). Oxidized coal. Kiev: Nauk. dumka. (in Russ.)
- 47 Silverstein, R.M., Webster, F.X. & Kiemle, D.J. (2011). *Spectrometric Identification of organic compounds:* seventh edition. John Wiley & Sons, Inc.



Исследование адсорбции ионов Ni(II) корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), модифицированной растворами кислот

Р. З. Галимова¹, Д. А. Нгуен¹✉, И. Г. Шайхиев¹, Т. К. Т. Нгуен²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: nguyenducanh.inest51@gmail.com

²Индустриальный университет Вьетчи, Вьетчи, Вьетнам

Поступила в редакцию: 15.07.2022 г.; после доработки: 01.09.2022 г.; принята в печать: 08.09.2022 г.

Аннотация – Кора акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), модифицированная разбавленными (1–3%) растворами азотной и фосфорной кислот, изучена в качестве биосорбента для удаления ионов Ni²⁺ в статических условиях. Результаты проведенного исследования показали, что изотермы адсорбции ионов Ni²⁺ на образцах нативной и модифицированной растворами кислот коры *Acacia auriculiformis* относятся к изотермам I типа, согласно классификации ИЮПАК и L-типу, согласно классификации Гильса. Максимальная сорбционная ёмкость нативной коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni²⁺ составляет 9,0 мг/г. Выявлено, что с увеличением концентрации растворов минеральных кислот, сорбционная ёмкость модифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni²⁺ увеличивается. Определено, что изотермы адсорбции наиболее адекватно описываются моделью Ленгмюра. Показано, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты расчетов термодинамических параметров (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса физической адсорбции. При рассмотрении кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда рассчитаны коэффициенты внешней и внутренней диффузии, а также критерий Био, значения которого для всех исследуемых процессов указывают на то, что лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия.

Ключевые слова: ионы Ni(II), кора *Acacia auriculiformis*, модификация, адсорбция, изотерма, кинетика, термодинамические параметры.

Technologies for elimination of chemical hazards

Investigation of the adsorption of Ni(II) ions by *Acacia auriculiformis* bark modified with acid solutions

Rumia Z. Galimova¹, Duc A. Nguyen¹✉, Ildar G. Shaikhiev¹, and Thi K.T. Nguyen²

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: nguyenducanh.inest51@gmail.com

²Viet Tri University of industry, Viet Tri, Vietnam

Abstract – *Acacia auriculiformis* bark modified with weakly concentrated (1 – 3%) solutions of nitric and phosphoric acids has been studied as a biosorbent for the removal of Ni^{2+} ions under static conditions. The results of the study show that the isotherms of adsorption Ni^{2+} ions on samples of native and acid-modified bark of *Acacia auriculiformis* belong to type I isotherms, according to the IUPAC classification, and L-type, according to the Giles classification. The maximum sorption capacity of the native bark of *Acacia auriculiformis* for Ni^{2+} ions is 9,0 mg/g. It was found that with an increase in the concentration of mineral acid solutions, the sorption capacity of modified *Acacia auriculiformis* bark samples for Ni^{2+} ions increases. The obtained adsorption isotherms were processed within the framework of the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin models. It has been determined that the adsorption isotherms are most adequately described by the Langmuir model. It is shown that the pseudo-second order kinetic equation is in good agreement with the experimental data. The results of calculations of thermodynamic parameters (ΔH^0 , ΔS^0 , and ΔG^0) testify to the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process. Considering the dependency of the kinetic parameters in the framework of the Boyd diffusion model, the coefficients of external and internal diffusion were calculated, as well as the Biot criterion, the values of which for all the studied processes indicate that the limiting stage of the process is mixed diffusion.

Keywords: Ni(II) ions, *Acacia auriculiformis* bark, modification, adsorption, isotherm, kinetics, thermodynamic parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сточные воды являются одним из основных источников загрязнения природных вод и почвенных ресурсов соединениями тяжелых металлов (ТМ). Одним из типичных представителей ТМ является никель. Добыча и металлургия никеля, производство нержавеющей стали, гальваническое никелирование, производство гальванических элементов питания и другие отрасли промышленного производства способствуют образованию большого количества сточных вод (СВ), содержащих ионы Ni^{2+} в своем составе. Соединения никеля считаются безопасными при низких концентрациях, но при увеличении содержания в объектах окружающей среды, они проявляют токсичность для экосистемы, в целом, и человека, в частности. Лимитирующий показатель вредности никеля токсикологический (прямое токсическое действие веществ на водные биологические ресурсы), ПДК никеля в водных объектах рыбохозяйственного значения составляет 0,01 мг/дм³ [1]. В этой связи, возникает необходимость удалять ионы Ni^{2+} из СВ перед сбросом последних в природные водоемы.

Наиболее распространенным методом удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ) в промышленном производстве является химическое осаждение [2]. Основная проблема этого метода очистки заключается в необходимости удаления осадка после процесса очистки. А ионный обмен, который является вторым, наиболее широко используемым методом удаления ИТМ, который не создает проблем с обработкой осадка, позволяет снизить содержание ИТМ до очень низкого уровня. Однако высокая стоимость обработки ограничивает его широкое применение. Одним из способов, который позволяет снизить остаточные концентрации загрязняющих веществ в воде до практически

нулевой концентрации является адсорбция. Наиболее часто в качестве сорбентов используются активированные угли. Использование активированных углей для удаления ИТМ из СВ часто имеет ограничения из-за их относительно высокой стоимости, низкой селективности и проблем с регенерацией [3].

В этой связи, в настоящее время в мировом пространстве интенсивно развивается новое инновационное направление в области экологической безопасности – использование в качестве сорбционных материалов (СМ) для удаления различных загрязняющих веществ отходов от переработки растительного сырья. Биосорбенты, такие как бактерии, грибы, водоросли, сельскохозяйственные отходы, компоненты деревьев и кустарников и другие биологические материалы, широко используются для адсорбции ИТМ из СВ. Особый интерес в качестве целлюлозосодержащих СМ для извлечения из природных и СВ представляют возобновляемая биомасса деревьев (листва, хвоя, кора, оболочки плодов и шишки и др.) и отходы деревопереработки (опилки, щепа и др.). Особый интерес представляют многотоннажные отходы деревопереработки – кора деревьев и кустарников [4, 5]. В частности, ранее показана возможность использования для этих целей коры платана (*Platanus orientalis*) [6], мушмулы японской (*Eriobotrya japonica*) [7], моринги масличной (*Moringa oleifera*) [8], сосны приморской (*Pinus pinaster*) [9], тикового дерева (*Tectona grandis*) [10] и других деревьев.

Для увеличения сорбционной емкости компонентов биомассы деревьев по отношению к ионам металлов, проводят модификацию с использованием различных реагентов, в том числе и растворов кислот различной концентрации [7, 11–13]. Ранее также было показано, что обработка опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) разбавленными растворами минеральных кислот способствует значительному увеличению сорбционной емкости по ИТМ [14–17]. В этой связи, были исследованы сорбционные свойства нативных и модифицированных разбавленными растворами азотной и фосфорной кислот измельченных образцов коры *Acacia auriculiformis* по отношению к ионам Ni^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбционные свойства измельченной коры *Acacia auriculiformis* изучались в статических условиях при использовании модельных водных растворов $NiSO_4$ с исходными концентрациями ионов Ni^{2+} от 10 до 1500 мг/дм³. В плоскодонные колбы объемом 250 см³ помещали навески СМ массой 1 г. Затем, в колбы приливали по 100 см³ раствора, содержащего ионы Ni^{2+} заданной концентрации. Колбы с навесками перемешивались 3 часа. Раствор отфильтровывался, а в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов Ni^{2+} .

Проводилась модификация коры *Acacia auriculiformis* 1, 2 и 3%-ми растворами HNO_3 и H_3PO_4 при температуре 20°C. Модифицированные образцы СМ по окончании взаимодействия (5 часов) промывались дистиллированной водой до нейтрального значения рН и высушивались. По результатам исследования сорбционных свойств модифицированных СМ по отношению к ионам Ni^{2+} строились изотермы адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количество адсорбированного Ni^{2+} на единицу массы СМ (A , мг/г) определяли количественно как:

$$A = \frac{(C_s - C_e) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – сорбционная ёмкость по ИТМ, мг/г, C_s – начальная концентрация ИТМ, мг/дм³, C_e – концентрация ИТМ после сорбции, мг/дм³, V – объём раствора, дм³, m – масса СМ, г.

По полученным значениям начальной (C_s , мг/дм³) и равновесной (C_e , мг/дм³) концентрации ионов Ni^{2+} в растворе рассчитывались адсорбционные ёмкости (A , мг/г) модифицированной коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni^{2+} . По полученным результатам строились изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis* (рис. 1).

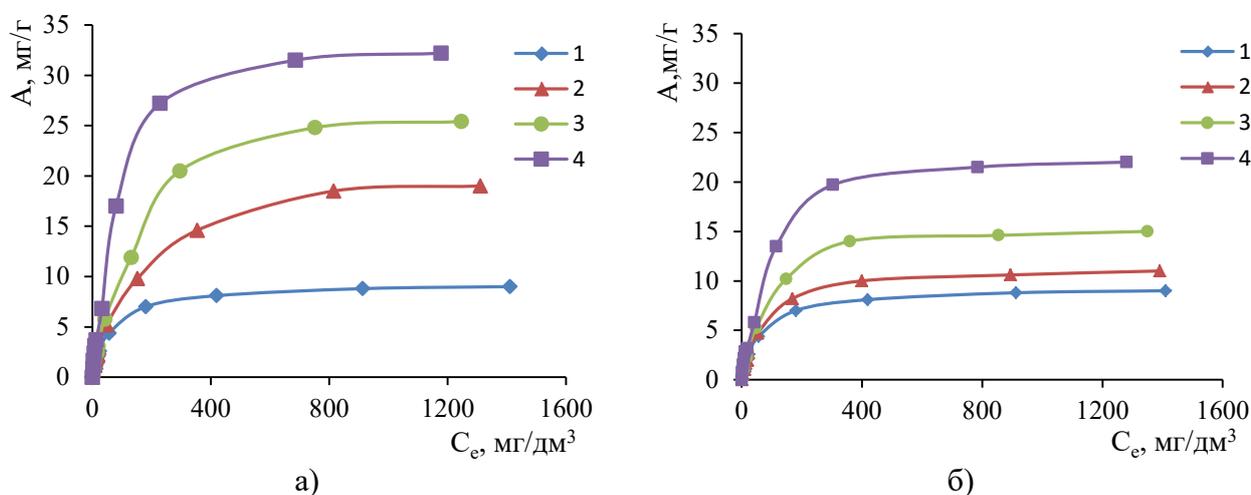


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*: а) 1 – нативной, 2, 3, 4 – модифицированной 1%, 2% и 3% -ной раствором азотной кислоты, соответственно, б) 1 – нативной, 2, 3, 4 – модифицированной 1%, 2% и 3% -ной раствором фосфорной кислоты, соответственно

Fig. 1. Adsorption isotherms of Ni^{2+} ions by *Acacia auriculiformis* bark: а) 1 - native, 2, 3, 4 - modified 1%, 2% and 3% nitric acid solution, respectively, б) 1 - native, 2, 3, 4 - modified with 1%, 2% and 3% phosphoric acid solution, respectively

Из рисунка 1 видно, что кора акации, модифицированная растворами азотной кислоты, проявляет бóльшую поглощающую способность для ионов Ni^{2+} по сравнению с корой акации, обработанной растворами фосфорной кислоты аналогичной концентрации. Все полученные изотермы относятся к изотермам I типа по классической классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ) и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*. Общеизвестно, что I тип изотерм характерен для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности. Из рисунка 1 также видно, что с увеличением концентрации азотной и фосфорной кислот в модифицирующем растворе, максимальная сорбционная емкость также увеличивается. Так, максимальная сорбционная емкость нативной коры акации

по ионам Ni^{2+} составляет 9,0 мг/г, после обработки СМ растворами азотной кислоты 1%, 2% и 3%-ной концентрации, данный показатель составил 19,0 мг/г, 25,4 мг/г и 32,2 мг/г, соответственно. После обработки коры 1%, 2% и 3%-ными растворами H_3PO_4 , максимальная сорбционная ёмкость составила по ионам Ni^{2+} 11,0 мг/г, 15,0 мг/г и 22,0 мг/г, соответственно.

Для определения механизма процесса адсорбции, полученные изотермы обрабатывались с помощью моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина. В таблице 1 представлены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации (R^2) по различным моделям адсорбции.

Таблица 1. Значения коэффициентов аппроксимации и модели адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis*

Table 1. Approximation coefficients and models for adsorption of Ni^{2+} ions by native and modified *Acacia auriculiformis* bark

Модифицирующий раствор	Модель сорбции			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радушкевича	Темкина
До модификации	$y = 7,67x + 8,31$	$y = 0,48x - 1,31$	$y = -3,43x - 1,94$	$y = 0,03x + 0,07$
	$R^2 = 0,931$	$R^2 = 0,891$	$R^2 = 0,702$	$R^2 = 0,973$
1 % p-p HNO_3	$y = 4,26x + 7,42$	$y = 0,57x - 1,12$	$y = -2,55x - 1,22$	$y = 0,06x + 0,13$
	$R^2 = 0,941$	$R^2 = 0,971$	$R^2 = 0,905$	$R^2 = 0,953$
2 % p-p HNO_3	$y = 2,72x + 6,40$	$y = 0,58x - 0,99$	$y = -1,61x - 0,99$	$y = 0,08x + 0,18$
	$R^2 = 0,963$	$R^2 = 0,979$	$R^2 = 0,911$	$R^2 = 0,923$
3 % p-p HNO_3	$y = 1,71x + 4,33$	$y = 0,57x - 0,82$	$y = -1,04x - 0,43$	$y = 0,09x + 0,27$
	$R^2 = 0,983$	$R^2 = 0,9612$	$R^2 = 0,9483$	$R^2 = 0,933$
1 % p-p H_3PO_4	$y = 6,03x + 7,65$	$y = 0,50x - 1,24$	$y = -3,13x - 1,64$	$y = 0,03x + 0,08$
	$R^2 = 0,963$	$R^2 = 0,923$	$R^2 = 0,881$	$R^2 = 0,970$
2 % p-p H_3PO_4	$y = 4,42x + 6,71$	$y = 0,53x - 1,14$	$y = -2,34x - 1,33$	$y = 0,05x + 0,12$
	$R^2 = 0,958$	$R^2 = 0,942$	$R^2 = 0,901$	$R^2 = 0,958$
3 % p-p H_3PO_4	$y = 2,40x + 5,54$	$y = 0,53x - 0,97$	$y = -1,30x - 0,99$	$y = 0,07x + 0,18$
	$R^2 = 0,980$	$R^2 = 0,961$	$R^2 = 0,949$	$R^2 = 0,940$

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, при адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной кислотами (при концентрации 3%), все изотермы адсорбции достаточно хорошо описывают данный процесс, но наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, т.е. на поверхности каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой поллютанта [9].

На основании полученных уравнений адсорбции, определены максимальные экспериментальные адсорбционные ёмкости СМ по ионам Ni^{2+} , а также термодинамические параметры: энергии адсорбции (E) и Гиббса (ΔG^0) процессов адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia*

auriculiformis, описывающие механизм процессов адсорбции. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические константы процессов адсорбции ионов Ni²⁺ корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3 %-ными растворами кислот

Table 2. Thermodynamic constants of the adsorption of Ni²⁺ ions by *Acacia auriculiformis* bark treated with 1, 2, and 3% acid solutions

Адсорбент	Константа уравнения Ленгмюра A _∞ , мг/г	Константы уравнения Фрейндлиха		Энергия сорбции E, кДж/моль	Энергия Гиббса ΔG ⁰ , кДж/моль
		K _F	n		
До модификации	7,044	0,048	0,483	1,315	-0,195
После модификации					
1% p-p HNO ₃	7,866	0,076	0,572	1,524	-1,354
2% p-p HNO ₃	9,157	0,102	0,581	1,918	-2,084
3% p-p HNO ₃	13,560	0,152	0,570	2,382	-2,268
1% p-p H ₃ PO ₄	7,690	0,056	0,497	1,375	-0,578
2% p-p H ₃ PO ₄	8,746	0,073	0,527	1,591	-1,013
3% p-p H ₃ PO ₄	10,566	0,106	0,531	2,136	-2,035

По величине энергии Гиббса ΔG⁰ (кДж/моль) можно определить, протекает ли химическая реакция самопроизвольно. Значения ΔG⁰ < 0 указывают на то, что реакция является термодинамически благоприятной и самопроизвольной.

Коэффициент n, определяемый из уравнения Фрейндлиха, характеризует интенсивность адсорбционного процесса и распределения активных центров. Значения коэффициентов n < 1 показывают, что энергия связей возрастает по мере заполнения поверхности коры. Значения энергий сорбции меньше 8 кДж/моль свидетельствуют о протекании физической адсорбции [18–21].

Скорость сорбционного процесса может быть ограничена как стадией адсорбции, так и диффузией сорбтива. В то же время, транспортные процессы (продвижение молекул сорбтива из раствора к активным центрам сорбента) играют большую роль в сорбционной системе. Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции возможно с применением диффузионной модели Бойда [18].

Вклад внешней диффузии в процесс адсорбции описывается уравнением:

$$\lg(1-F) = -\gamma \cdot t, \quad (2)$$

где γ – величина, определяемая по формуле 3:

$$\gamma = \frac{3 \cdot D_{BH}}{r_0 \cdot \delta \cdot K_p}, \quad (3)$$

где $D_{вн}$ – коэффициент внешней диффузии, r_0 – радиус частиц сорбента (см), δ – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента (принимается равной $5 \cdot 10^{-3}$ см) и которая определяется выражением: $\delta = 1/u$, где u – объёмная скорость потока, K_p – коэффициент распределения, определяемый из соотношения: $K_p = A/C_e$ [14], где A – адсорбционная ёмкость, ммоль/г, C_e – равновесная концентрация поллютанта в растворе, ммоль/см³.

Из тангенса угла наклона прямой $-\lg(1-F) - t$ вычисляется $D_{вн}$

$$D_{BH} = \frac{r_0 \cdot \delta \cdot \gamma}{3 \cdot C_e}, \quad (4)$$

где F – степень достижения равновесия в системе; определяется по формуле:

$$F = \frac{A}{A_\infty}, \quad (5)$$

С помощью линеаризации графиков в координатах $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $B_t = f(t)$ определяют константы внешней и внутренней диффузии и по формуле 6 рассчитывается коэффициент Био (B_i):

$$B_i = \frac{D_{BH} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (6)$$

При $B_i \geq 20$ процесс адсорбции лимитируется внутренней диффузией, при $B_i \leq 1$ – внешней диффузией, промежуточные значения свидетельствуют о смешанном диффузионном процессе.

Вклад внутренней диффузии в процесс адсорбции определяется согласно уравнений 7 и 8:

$$\frac{D_i \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = B_t, \quad (7)$$

$$A = K_d \cdot t^{1/2} + L, \quad (8)$$

где: D_i – коэффициент внутренней диффузии; π – 3,14; t – время процесса адсорбции (мин); r – радиус зерна адсорбента (см); B_t – безразмерный параметр Бойда, который определяется по табличным данным как функция от F ; L – толщина граничного слоя; K_d – константа скорости внутренней диффузии.

Значение D_i определяют по тангенсу угла наклона прямой $B_t = f(t)$, а коэффициенты L и K_d – по графику зависимости $A = f(t^{1/2})$. Результаты обработки кинетических зависимостей (рис. 2) в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3.

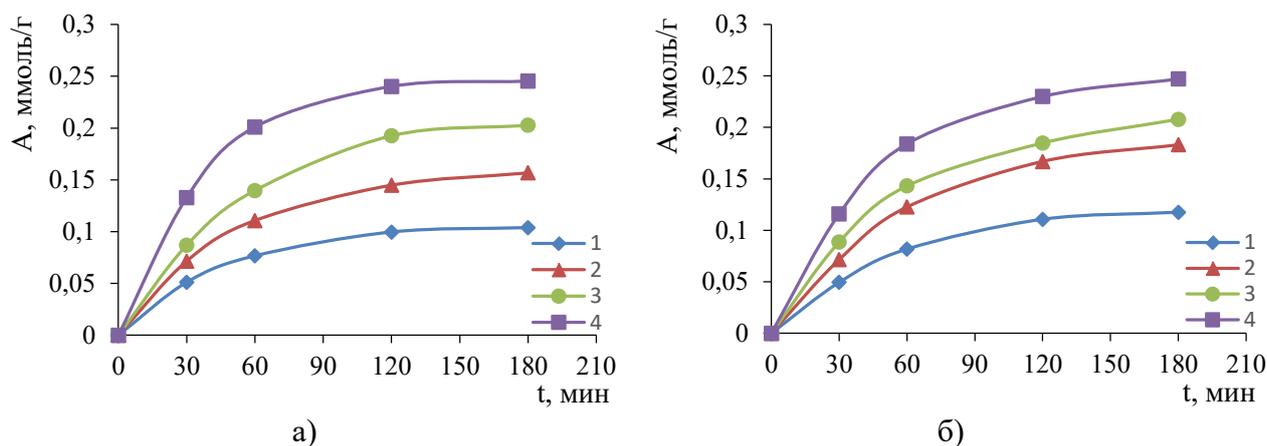


Рис. 2. Кинетическая зависимость процессов адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*: а) 1 – нативными и модифицированными с помощью растворов азотной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% масс., б) 1 – нативными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% масс.

Fig. 2. Kinetic dependence of the processes of adsorption of Ni^{2+} ions by the bark of *Acacia auriculiformis*: а) 1 – native and modified with nitric acid solutions with a concentration of: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% mass, б) 1 – native and modified with solutions of phosphoric acid concentration: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% mass.

Таблица 3. Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3%-ными растворами кислот в рамках диффузионной модели

Table 3. Results of processing the kinetic dependences of the processes of adsorption of Ni^{2+} ions by *Acacia auriculiformis* bark treated with 1, 2, and 3% acid solutions within the framework of the diffusion model

Адсорбент	$D_{вн} \cdot 10^9$	$L \cdot 10^3$	$K_d \cdot 10^3$	$D_i \cdot 10^6$	B_i	Комментарий
До модификации	6 – 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1 < B_i < 20 Наблюдается смешанная диффузия
После модификации						
1 % р-р HNO_3	9 – 45	7,0	6,6	3,55	2,347	
2 % р-р HNO_3	10 – 55	2,9	7,5	3,35	2,390	
3 % р-р HNO_3	7 – 60	4,9	8,7	1,72	3,093	
1 % р-р H_3PO_4	6 – 33	3,3	6,0	2,94	2,493	
2 % р-р H_3PO_4	7 – 38	3,2	6,7	2,73	2,556	
3 % р-р H_3PO_4	7 – 45	3,4	7,4	2,23	2,838	

Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3, из которых следует, что рассчитанные значения коэффициентов внешней и внутренней диффузии, а также критерий B_i , значения которого в пределах от 1 до 20 для всех исследуемых процессов указывают на то, что лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия [18].

Как показано представленными выше исследованиями, наибольшая адсорбционная ёмкость по ионам Ni^{2+} достигается при обработке коры *Acacia auriculiformis* 3%-ными растворами HNO_3 и H_3PO_4 . Термодинамические параметры определялись по адсорбции ионов Ni^{2+} корой акации, модифицированной растворами HNO_3 и H_3PO_4 (3%) при различных температурах - 20, 25, 40°C.

Чтобы определить, какие процессы будут происходить самопроизвольно, необходимо учитывать, как энергетический, так и энтропийный факторы. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), является основным критерием спонтанности. Реакции протекают самопроизвольно при данной температуре, если ΔG^0 имеет отрицательное значение. Константы уравнений Ленгмюра (K_L) можно использовать для расчета термодинамических параметров, таких как изменение свободной энергии (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0), которые связаны с процессом адсорбции ионов Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*, на основе следующих уравнений:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

Значения ΔH^0 и ΔS^0 были рассчитаны из графика зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ по наклону и точке пересечения, соответственно. Результаты расчета термодинамических параметров приведены в таблице 4.

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis* при различных температурах.

Table 4. Thermodynamic parameters of Ni^{2+} adsorption on *Acacia auriculiformis* bark at different temperatures.

Ион металла	Температура, °C	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К
Ni^{2+}	HNO_3 3%			
	20	-2,268	5,695	27,262
	25	-2,510		
	40	-2,869		
	H_3PO_4 3%			
	20	-2,035	9,074	37,926
	25	-2,113		
	40	-2,535		

В табл. 4 приведены значения термодинамических параметров адсорбции Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*. $\Delta G^0 < 0$ подтверждает самопроизвольность процесса адсорбции при повышении температуры, а $\Delta H^0 > 0$ свидетельствует об эндотермическом характере адсорбции. Положительное значение ΔS^0 свидетельствует о том, что адсорбция ионов увеличивает турбулентность на границе твердой и жидкой фаз, то есть ионы металлов концентрируются на поверхности СМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных авторами исследований:

- Получено 6 СМ на основе коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной путем обработки ее поверхности разбавленными (1%, 2% и 3%) растворами азотной и фосфорной кислот.
- Показано влияние модификации и природы кислоты на увеличение поглощающей способности ионов Ni^{2+} . Кора акации, модифицированная 3%-ым раствором азотной кислоты, имеет более, чем в три раза бóльшую поглощающую способность по сравнению с нативной корой акации почти в полтора раза бóльшую по сравнению с корой, обработанной 3%-ым раствором фосфорной кислоты. При снижении концентрации кислоты в водном растворе, значения максимальной сорбционной емкости также снижаются.
- Адсорбция ионов Ni^{2+} нативной и кислотомодифицированной корой *Acacia auriculiformis* (при концентрации 3%) наиболее точно описывается моделью Ленгмюра.
- Определены уравнения процессов, наиболее адекватно описывающие процессы адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и кислотомодифицированной корой *Acacia auriculiformis* с высокими коэффициентами аппроксимации (R^2) и термодинамические константы уравнений адсорбции: энергия адсорбции (E) и энергия Гиббса (ΔG).
- Установлено, что при модификации образцов коры акации, а также при увеличении концентрации кислот при обработке, наблюдается увеличение значений K_L и ΔG (увеличение отрицательного значения по модулю), то есть процесс адсорбции становится более предпочтительным.
- На основании анализа термодинамических параметров (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) определено, что происходит самопроизвольная физическая адсорбция.

Таким образом, модифицированные раствором азотной кислоты образцы коры акации ушковидной возможно использовать для адсорбционной очистки СВ, содержащих в своем составе ИТМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями на 10 марта 2020 г.). <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006?rangeSize=50> (дата обращения 30.08.2022 г.).

2. Иванищев В.В. (2021). *Никель в окружающей среде и его влияние на растения*. Известия ТулГУ. Науки о Земле, 2, 38–53.
3. Виноградов С.С. (2002). *Экологически безопасное гальваническое производство*. М.: Глобус.
4. Šváb. M., Sukdolová K., Švábová M. (2011). Competitive adsorption of toxic metals on activated carbon. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 437–445.
<https://doi.org/10.2478/s11532-011-0021-y>
5. Sen. A., Olivella A., Villaescusa I. (2015). Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 391-404. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0525-z>
6. Ighalo J.O., Adeniyi A.G. (2020). Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. *Journal of Water Process Engineering*, 35(101228), 1–36.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>
7. Akar S., Lorestani B., Sobhanardakani S. et al. (2019). Surveying the efficiency of *Platanusorientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environmental Monitoring Assess*, 191(373), 1–19.
<https://doi.org/10.1007/s10661-019-7479-z>.
8. Salem N.M., Awwad A.M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.07.008>
9. Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Seshaiyah K., Reddy A.V.R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268(1–3), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.011>
10. Arim A.L., Guzzo G., Quina M.J., Gando-Ferreira L.M. (2018). Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28039–28049. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2843-z>
11. Gharde B.D. (2010). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solution using *Tectona grandis* bark substrate. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(1), 175–180.
12. Rozaini C.A., Jain K., Oo C.W. et al. (2010). Optimization of Nickel and Copper Ions Removal by Modified Mangrove Barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(1), 84–89.
13. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.
14. Rao P.S., Reddy K.V.N.S., Kalyani S., Krishnaiah A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Science and Technology volume*, 41, 427–442.
15. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхiev И.Г. (2019). Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковиной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка. *Вестник Технологического университета*, 22(2), 37–43.
16. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З. и др. (2019). Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковиной (*Acacia auriculiformis*). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 19(5), 588–595.
17. Галимова Р.З., Нгуен Т.К.Т., Шайхiev И.Г., Свергузова С.В. (2019). Сернокислотомодифицированные опилки акации ушковиной (*Acacia auriculiformis*) для очистки сточных вод от ионов меди (II). *Chemical Bulletin*, 2(4), 12–23.
18. Галимова Р.З., Шайхiev И.Г., Нгуен Т.К.Т. (2020). Адсорбция ионов меди (II) на модифицированной коре акации ушковиной (*Acacia auriculiformis*). *Экологическая химия*, 29(4), 196–200.

19. Desta M.B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013, 375–383. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
20. Ozer A., Pirinc H.B. (2006). The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 849–855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.009>
21. Ibrahim M.B., Sani S. (2014). Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(4), 139–146. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2014.44017>

References:

1. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 N 552 “On approval of water quality standards for water bodies of fishery significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery significance” (as amended and supplemented on March 10, 2020). <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006?rangeSize=50> (accessed 31.08.2022) (in Russ.).
2. Ivanishchev, V.V. (2021). *Nickel in the environment and its effect on plants*. News of TulGU. Earth Sciences, 2, 38–53 (in Russ.).
3. Vinogradov, S.S. (2002). *Environmentally friendly electroplating*. M.: Globus.
4. Šváb, M., Sukdlová, K., & Švábová, M. (2011). Competitive adsorption of toxic metals on activated carbon. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 437–445. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0021-y>
5. Sen, A., Olivella, A., & Villaescusa, I. (2015). Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 391–404. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0525-z>
6. Ighalo, J.O., & Adeniyi, A.G. (2020). Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. *Journal of Water Process Engineering*, 35(101228), 1–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>.
7. Akar, S., Lorestani, B., Sobhanardakani, S. et al. (2019). Surveying the efficiency of *Platanus orientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environmental Monitoring Assess*, 191(373), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7479-z>
8. Salem, N.M., & Awwad, A.M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.07.008>
9. Reddy, D.H.K., Ramana, D.K.V., Seshaiyah, K., & Reddy A.V.R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268(1–3), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.011>
10. Arim, A.L., Guzzo, G., Quina, M.J., & Gando-Ferreira, L.M. (2018). Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28039–28049. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2843-z>
11. Gharde, B.D. (2010). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solution using *Tectona grandis* bark substrate. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(1), 175–180.
12. Rozaini, C.A., Jain, K., Oo, C.W. et al. (2010). Optimization of Nickel and Copper ions removal by modified Mangrove barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(1), 84–89.
13. Ngah, W.S.W., & Hanafiah, M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.

14. Rao, P.S., Reddy, K.V.N.S., Kalyani, S., Krishnaiah, A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Science and Technology*, 41, 427–442.
15. Miftakhova, F.R., Nguyen, T.K.T., Galimova, R.Z., & Shaikhiev, I.G. (2019). Influence of the concentration of phosphoric acid in the processing of acacia sawdust (*Acacia auriculiformis*) on the sorption characteristics of zinc ions. *Bulletin of the Technological University*, 22(2), 37–43 (in Russ.).
16. Miftakhova, F.R., Nguyen, T.K.T., Galimova, R.Z. et al. (2019). Investigation of the adsorption of zinc ions by acid-modified sawdust of acacia (*Acacia auriculiformis*). *Sorption and chromatographic processes*, 19(5), 588–595 (in Russ.).
17. Galimova, R.Z., Nguyen, T.K.T., Shaikhiev, I.G., Sverguzova, S.V. (2019). Sulfuric acid-modified acacia sawdust (*Acacia auriculiformis*) for wastewater treatment from copper (II) ions. *Chemical Bulletin*, 2(4), 12–23 (in Russ.).
18. Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., & Nguyen T.K.T. (2020). Adsorption of copper (II) ions on the modified bark of the acacia (*Acacia auriculiformis*). *Environmental Chemistry*, 29(4), 196–200 (in Russ.).
19. Desta, M.B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 375–383. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
20. Ozer, A., & Pirinc, H.B. (2006). The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 849–855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.009>
21. Ibrahim, M.B., & Sani, S. (2014). Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(4), 139–146. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2014.44017>



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23010

Переработка отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы. I. Высокотемпературный плазменный пиролиз***А. В. Артемов¹✉, М. В. Дюбанов^{2,3}, О. И. Седляров³, А. В. Переславцев¹,
С. А. Вощинин¹***¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,
e-mail: arsenyart@icloud.com²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр
аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме
Российской академии наук, Москва, Россия,³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 10.08.2022 г.; после доработки: 17.08.2022 г.; принята к печати: 25.08.2022 г.

Аннотация – Одним из направлений эффективной утилизации отработанных ртутьсодержащих ионообменных смол является высокотемпературный плазменный пиролиз, широко применяемый для переработки отходов различного морфологического состава с получением тепловой и электрической энергии и базальтоподобного шлака. Приведены принципиальные технологические схемы унитарного плазменного блока и комплекса высокотемпературного плазменного конвертера для переработки указанных смол. Выполнен технико-экономический расчет плазменной переработки отходов. Комплекс позволяет нейтрализовать и купировать высокотоксичные ртутьсодержащие отходы в комбинации с медицинскими, биологическими и другими типами опасных отходов. Комплекс сможет обеспечивать регион своего расположения значительным количеством тепловой и электрической энергии, замещая углеводородные источники энергии. Согласно расчетам, прибыль от работы комплекса может составить до 200 млн. руб. в год.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, плазменная переработка, технико-экономический анализ.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23010

**Processing of spent mercury-containing ion-exchange resins.
I. High-temperature plasma pyrolysis*****Arseniy V. Artemov¹✉, Mikhail V. Dyubanov^{2,3}, Oleg I. Sedlyarov³,
Alexander V. Pereslvtsev¹, Sergey A. Voshchinin¹***¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia, e-mail: arsenyart@icloud.com

²Federal State Budgetary Educational Institution of Science Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Russian State University named after I.I. A.N. Kosygin (Technology. Design. Art)”, Moscow, Russia

Received: August 10, 2022; Revised: August 17, 2022; Accepted: August 25, 2022

Abstract – One of the approaches for the effective utilization of spent mercury-containing ion-exchange resins is high-temperature plasma pyrolysis, which is widely used to process wastes of various morphological compositions with the generation of thermal and electrical energy and production of basalt-like slag. The paper presents principal technological schemes of a unitary plasma block and a high-temperature plasma converter complex for the above mentioned waste type processing. A feasibility study for plasma waste processing has been carried out. The complex provides neutralization and detoxification of highly toxic mercury-containing waste in combination with medical, biological and other types of hazardous waste. The complex will be able to provide the region of its localization with a significant amount of heat and electricity, replacing hydrocarbon energy sources. According to calculations, the profit from the operation of the complex can be up to 200 million rubles/per year.

Keywords: mercury-containing waste, plasma processing, feasibility study.

ВВЕДЕНИЕ

При производстве едкого натра, водорода и жидкого хлора ртутным методом [1] очистку ртутьсодержащих сточных вод проводят с использованием ионообменных смол. Отработанная ионообменная смола (ОИС) из адсорберов отделения очистки сточных вод от ртути складировается в контейнеры и периодически вывозится на захоронение автотранспортом. Количество ОИС только на одной установке составляет ~50 кг в сутки или около 20 т в год. Такое количество отходов ОИС, содержащих опасные токсиканты, не должно размещаться на открытых полигонах захоронения – их следует утилизировать, по возможности с получением полезной продукции. Таким методом утилизации является плазменный пиролиз, осуществляемый в высокотемпературном плазменном конвертере (ВТПК) [2], который, помимо переработки отходов, позволяет дополнительно получать тепловую и электрическую энергию и базальтоподобный шлак (сырье для производства базальтовых волокон [3]).

Метод высокотемпературного плазменного пиролиза позволяет проводить процесс с экономической эффективностью за счет средств, получаемых от переработки отходов и продажи на внешнем рынке тепловой и электрической энергии и базальтоподобного шлака (БПШ). Расчет процесса высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, реализуемого в Комплексе ВТПК проводили с помощью алгоритмов и программ расчета подробно описанных в [4]. В основе расчета лежит энергетический и материальный баланс унитарного плазменного блока (УПБ) (рис. 1). УПБ представляет собой плазменный реактор шахтного типа. Загрузка сырья – отходов производства и потребления (ОПП) происходит с помощью загрузочного устройства (системы шиберов), расположенного в верхней части реактора.

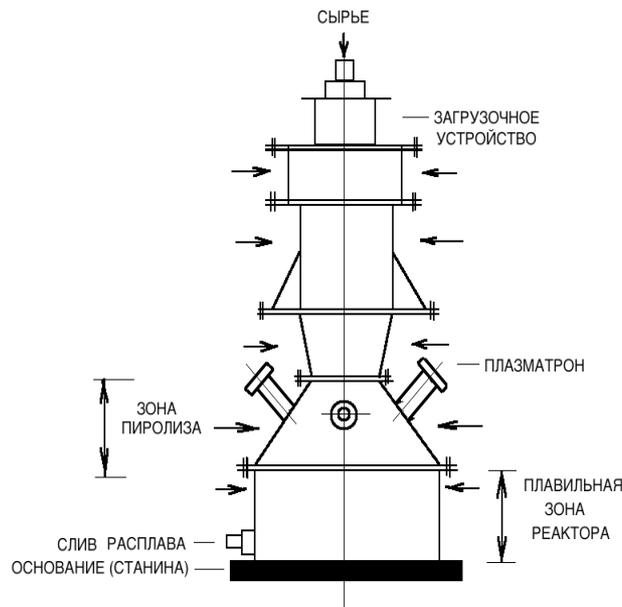


Рис. 1. Эскиз унитарного плазменного блока (Стрелками показано расположение датчиков измерения температуры).

Fig. 1. Sketch of a unitary plasma unit (Arrows show the location of temperature sensors)

В нижней части реактора находится зона пиролиза, в которую введены 4 плазматрона и в которую вводится определенное расчетное (в зависимости от морфологического состава ОПП) количество кислорода, необходимого для перевода неорганической части ОПП в БПШ.

УПБ имеет постоянную производительность по сырью – 12500 тонн в год. БПШ в расплавленном состоянии выгружается из плавильной зоны реактора, расположенной в нижней его части. БПШ является обязательным продуктом плазменной переработки отходов, его количество определяется, в основном, морфологическим составом отходов [4]. Расчет равновесного состава пирогаза проводили по методике [4] с использованием данных о среднем составе ОПП (табл. 1).

Таблица 1. Средний элементный состав ОПП
Table 1. Average elemental composition of production and consumption waste

N	ОПП*	Элементный состав, % масс.							
		C	H	O	N	S	H ₂ O	SiO ₂	Зола
1	ТКО	34,84	3,38	28,45	0,15	0,14	14,87	15,45	2,71
2	ТНО	59,10	7,89	0,70	0,21	2,49	19,74	-	9,86
3	АБМ	35,50	8,00	2,00	4,44	-	50,00	-	0,05
4	ОИС	52,10	7,89	28,70	0,21	0,49	8,74	-	3,86
5	АП	74,60	12,40	-	-	1,00	-	-	12,00
6	ОД	18,00	3,00	24,00	0,10	-	49,90	-0	5,00
7	БО	46,08	7,78	17,03	4,00	0,09	20,20	-	4,80
8	МО	29,43	4,20	29,43	0,13	0,20	16,18	20,22	0,21

*Примечание: ТКО – твердые коммунальные отходы; ТНО – тяжелые нефтяные остатки; АБМ – алга-биомасса; ОИС – отработанная ионообменная смола; АП – автомобильные покрышки; ОД – отходы деревообработки; БО – биологические отходы; МО – медицинские отходы.

Поскольку ОИС, как это было показано выше, образуется в малом количестве, расчет проводили для ОПП, который, помимо ОИС, включает также (% масс.): ТКО – 70; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 5.

Результаты расчета Комплекса ВТПК

Расчет проводили в соответствии с принципиальной технологической схемой, приведенной на рисунке 2, согласно которой ОПП подавали в верхнюю часть УПБ, в нижней части которого расположены 4 плазматрона (ПЛ) ЭДП-600 (на рис. 2 один ПЛ). Рабочим газом в ПЛ является CO_2 , подаваемый в ПЛ из хранилища CO_2 (ХРСО_2).

Электроэнергию (Е) ПЛ также получают от газо-турбинной установки (ГТУ). В зону пиролиза УПБ подают строго расчетное количество кислорода для обеспечения полного превращения неорганических компонентов ОПП в БПШ, который выводится из нижней части УПБ. Расчет этого количества O_2 проводят таким образом, чтобы реальная электрическая мощность одного ПЛ равнялась 540 кВт (90% номинальной мощности плазматрона ЭДП-600). Пирогаз из УПБ поступает в котел-утилизатор (КУ), где отдает свое тепло с выработкой теплоносителя (Т) – пара. Охлажденный пирогаз из КУ направляют на стадию очистки пирогаза (ОПИР), а после стадии ОПИР очищенный пирогаз направляют на стадию абсорбционного выделения CO_2 (ВСО_2).

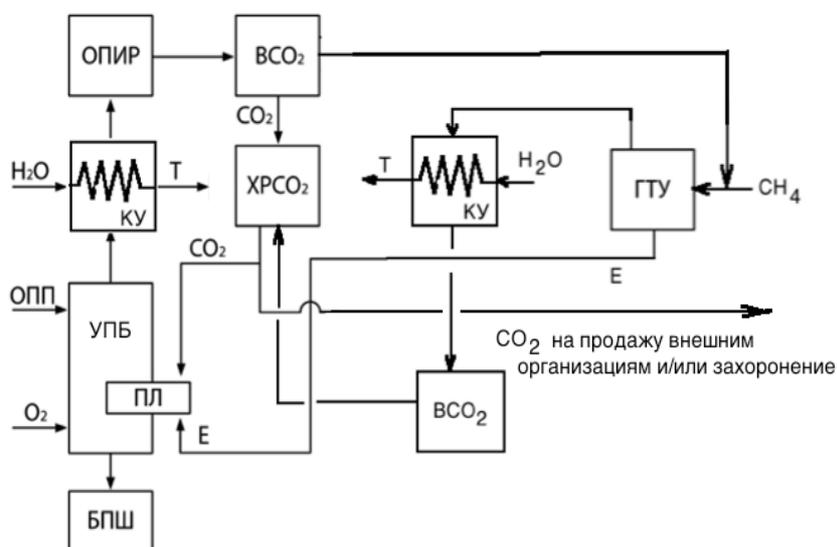


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК плазменной переработки отходов. Обозначения в тексте.

Fig. 2. Principal technological scheme of the High Temperature Plasma Converter Complex for plasma waste processing. Designations in the text.

При использовании этой технологии УПБ производительностью 12500 т/год имеет следующие характеристики:

- | | |
|---|--------------|
| – часовая производственная мощность | 1679 кг/час |
| – номинальное время эксплуатации | 8760 час/год |
| – годовая загрузка по времени реальной эксплуатации | 85% |
| – реальное время эксплуатации в году | 7446 часов |
| – время сервисного и технического обслуживания | 1314 часов. |

После выделения CO_2 пирогаз, содержащий, в основном, CO , H_2 и CH_4 , направляется в ГТУ для смешивания с природным газом. CO_2 выделяется также и из газообразных продуктов ГТУ. Из XRCO_2 часть CO_2 поступает в качестве плазмообразующего газа в ПЛ, а большая часть CO_2 остается в XRCO_2 и реализуется внешним потребителям или выводится на захоронение. Необходимость выделения CO_2 отдельно и из пирогаза, и из газообразных продуктов ГТУ обусловлена двумя основными факторами:

1. Количество CO_2 , выделяемое только из пирогаза, недостаточно для обеспечения всех плазматронов плазмообразующим газом.
2. Современными экологическими требованиями, предусматривающими снижение выбросов CO_2 в атмосферу, высокими эмиссионными квотами для CO_2 и стратегией низко углеродного развития России.

В Комплексе ВТПК в качестве ГТУ (см. рис. 2) предусмотрено использование ГТЭС Урал-6000 производства ОАО «Авиадвигатель» со следующими основными характеристиками:

– номинальный расход природного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$	2448
– номинальная мощность, кВт	6140
– температура газа за силовой турбиной двигателя, $^{\circ}\text{C}$	474

Выделение CO_2 проводят абсорбционным методом под давлением при температуре около 30°C . В качестве абсорбента используют метилдиэтаноламин (МДЭА), который зарекомендовал себя эффективным поглотителем CO_2 – при взаимодействии CO_2 с МДЭА происходит быстрая реакция образования карбоната диэтаноламмония. При снижении давления до 0,1 МПа и повышении температуры насыщенного абсорбента до 120°C происходит разложение образовавшегося карбоната и выделение из раствора CO_2 . Основными этапами этой стадии процесса являются:

1. абсорбция CO_2 из пирогаза под давлением 2,25 МПа водным раствором МДЭА;
2. отдувка CO_2 и регенерация насыщенного CO_2 раствора МДЭА при температуре около 120°C ;
3. циркуляция раствора МДЭА с использованием теплообменного, холодильного и насосного оборудования.

Степень извлечения CO_2 составляет не менее 90% (обычно 91 – 95%). Абсорбцию CO_2 с использованием в качестве абсорбента МЭДА проводят в насадочной колонне, заполненной насадочными контактными элементами – стальными кольцами Рашига размером $25 \times 25 \times 0,8$ мм. Слой насадки опирается на опорно-распределительную решетку. В верхней части насадочная колонна оснащена распределителем регенерированного абсорбента (МДЭА). Используемая насадка имеет следующие основные характеристики:

– удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$	220
– свободный объем, $\text{м}^3/\text{м}^3$	0,92
– эквивалентный диаметр, м	0,017
– число элементов в 1 м^3	55000
– насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	640

Принципиальная технологическая схема выделения CO_2 с использованием МДЭА (насосное и компрессорное оборудование на схеме не показано) приведена на рисунке 3. Степень извлечения CO_2 из пирогаза во всех случаях составила $\sim 95\%$.

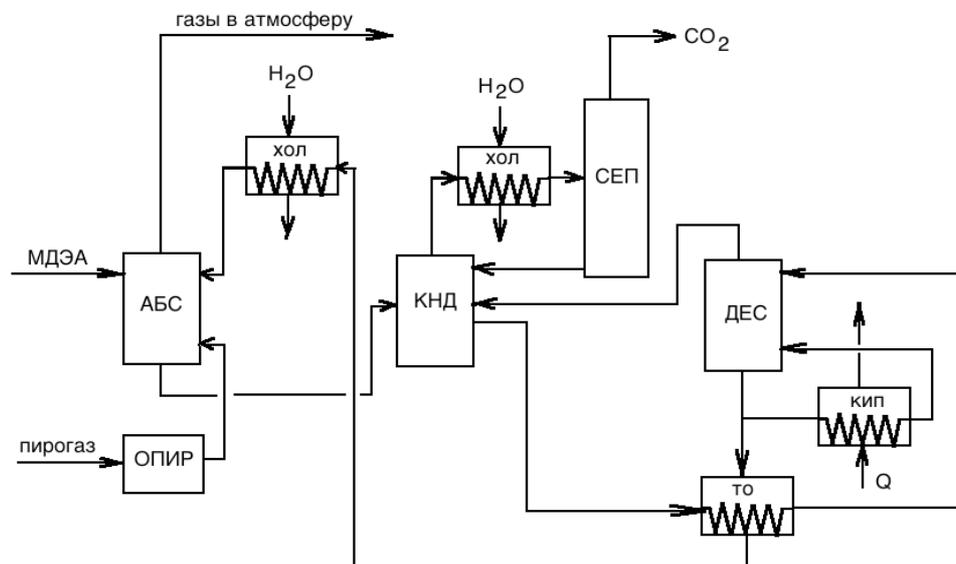


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема выделения CO_2 с использованием МДЭА. АБС – абсорбер; КНД – колонна низкого давления (дресселирующая); ДЕС – десорбер-регенератор; СЕР – сепаратор; ХОЛ – холодильник; КИП – кипятильник; ТО – теплообменник; Q – теплоноситель.

Fig. 3. Principal technological scheme of CO_2 extraction using MDEA. АБС - absorber; КНД - low pressure column (throttling); ДЕС - desorber-regenerator; СЕР - separator; ХОЛ - refrigerator; КИП - boiler; ТО - heat exchanger; Q - coolant.

Результаты расчета базовой технологии плазменной переработки ОПИ указанного выше состава, содержащего ОИС, для производительности 12500 т/год при единичной мощности одного плазматрона 540 кВт приведены в таблице 2.

Приведенные в таблице 2 результаты расчета плазменной переработки отходов, содержащих отработанные ионообменные смолы, свидетельствуют об экономической приемлемости этого метода – срок окупаемости, хоть и большой (15,2 года), но меньше, чем горизонт планирования (20 лет). Здесь необходимо отметить, что наиболее распространенный метод переработки отходов – колосниковое сжигание, не имеет реального срока окупаемости и является дотационным.

Приведенные в таблице 2 экономические показатели функционирования Комплекса ВТПК характеризуются высокими суммарными капитальными затратами, что связано прежде всего с более высоким уровнем данной технологии. Одним из способов улучшения экономических показателей является сокращение доли ТКО (стоимость переработки ТКО 1500 руб./тонна) в составе ОПИ и увеличение доли других, более «дорогих» в плане переработки отходов, прежде всего МО, стоимость переработки которых 25000 руб./тонна. Результаты расчета Комплекса ВТПК с сокращением доли ТКО в отходах и заменой их на МО приведены в табл. 2. Как видно из этих данных увеличение

доли МО в отходах с 5% до 25% (и, соответственно, сокращению доли ТКО с 70% до 50%) приводит к снижению срока окупаемости Комплекса ВТПК с 15,2 до 13,7 лет (рис. 4).

Таблица 2. Результаты расчета технологии плазменной переработки отходов, содержащих отработанные ионообменные смолы, в Комплексе ВТПК производительностью по отходам 12500 т/год

Table 2. The results of the calculation of the technology for plasma processing of waste containing spent ion-exchange resins in the High-Temperature Plasma Converter Complex with a waste capacity of 12500 t/year

Показатель	Состав отходов*, % масс				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Дополнительное дутье O ₂ в зону пиролиза, кг/час	341	340	328	337	336
Поток плазмообразующего газа – CO ₂ , кг/час	871	870	868	867	866
Количество CO ₂ , выделенное из пирогаза, кг/час	733	725	716	708	700
Количество CO ₂ , выделенное из газообразных продуктов ГТУ, кг/час	18017	18048	18079	18110	18141
Степень внутрен. использования CO ₂ , (w)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Количество вырабатываемого синтез-газа, кг/час	1002	1020	1039	1057	1075
Степень замещения природного газа синтез-газом, %	6,06	6,17	6,28	6,39	6,50
Выработка базальтоподобного шлака на продажу, т/год	1205	1268	1331	1394	1457
Выработка электроэнергии на продажу, тыс. кВт·ч/год	154133	154142	154125	154134	154133
Выработка тепловой энергии на продажу, Гкал/год	361102	361056	361008	360962	360916
Содержание СО в пирогазе, кг/час	830	845	860	875	890
Содержание Н ₂ в пирогазе, кг/час	52	52	51	51	51
Мольное отношение Н ₂ : СО	0,88	0,86	0,83	0,82	0,80
Простой срок окупаемости, лет	15,2	14,8	14,4	14,1	13,7
Чистая прибыль, тыс.руб.	161533	173068	187058	201103	215126
Рентабельность, %	15,70	16,53	21,97	23,23	24,45
Суммарные капитальные затраты, тыс.руб.	5462101	5462107	5462097	5462102	5462102

*Состав отходов:

- (1): ТКО-70; ТНО-5; ОИС-5; АП-7; ОД-6; БО-2; МО-5
 (2): ТКО-65; ТНО-5; ОИС-5; АП-7; ОД-6; БО-2; МО-10
 (3): ТКО-60; ТНО-5; ОИС-5; АП-7; ОД-6; БО-2; МО-15
 (4): ТКО-55; ТНО-5; ОИС-5; АП-7; ОД-6; БО-2; МО-20
 (5): ТКО-50; ТНО-5; ОИС-5; АП-7; ОД-6; БО-2; МО-25

Более чем на 30% возрастает чистая прибыль Комплекса ВТПК – с 161,5 млн. руб. до 215,1 млн. руб. (рис. 4). В 1,5 раза возрастает рентабельность переработки отходов: с 15,70% до 24,45%. При этом суммарные капитальные затраты Комплекса ВТПК остаются на постоянном уровне ~ 5462 млн. руб.

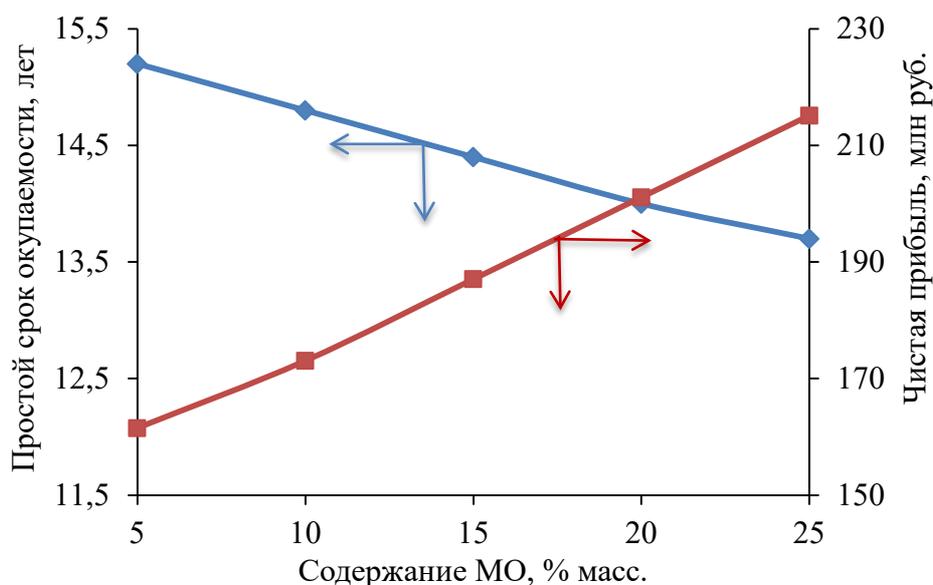


Рис. 4. Зависимость простого срока окупаемости и прибыли при работе Комплекса ВТПК по переработке отходов, содержащих отработанную ионообменную смолу, от содержания медицинских отходов (МО) в составе отходов. Производительность Комплекса ВТПК по отходам – 12500 т/год.

Fig. 4. Dependence of the simple payback period and profit during the operation of the High-Temperature Plasma Converter Complex (HTPC) for the processing of waste containing spent ion-exchange resin on the content of medical waste (MW) in the waste composition. The productivity of the TPCC Complex for waste is 12500 tons/year.

При увеличении содержания МО в отходах с 5% до 25% технологические показатели работы Комплекса ВТПК изменяются следующим образом:

- значительно возрастает выработка базальтоподобного шлака: с 1205 т/год до 1457 т/год (рис. 5);
- возрастает степень замещения природного газа синтез-газом с 6,06 до 6,50% (рис. 5);
- возрастает количество вырабатываемого синтез-газа: с 1007 кг/час до 1075 кг/час; увеличивается содержание СО в пирогазе с 830 кг/час до 890 кг/час и снижается мольное соотношение $H_2 : CO$ с 0,88 до 0,80;
- снижается количество CO_2 , выделенное из пирогаза, с 733 кг/час до 700 кг/час;
- другие технологические параметры остаются практически без изменения (табл. 2).

Поскольку МО являются наиболее «дорогими» в плане переработки отходов, то изменение содержания других, менее «дорогих» отходов (ТНО, ОИС, АП, ОД и БО) не приведет к значительному изменению технологических и экономических показателей.

Основным недостатком переработки отходов с использованием Комплекса ВТПК является низкая степень внутреннего использования CO_2 – $w=5\%$. Степень внутреннего использования CO_2 рассчитывали по формуле $w=A/(C+D)$, где А – количество плазмообразующего CO_2 , кг/час; С – количество CO_2 , выделенного из пирогаза, кг/час; D – количество CO_2 ,

выделенного из газообразных продуктов ГТУ, кг/час. Малая величина w объясняется использованием CO_2 в технологической схеме Комплекса ВТПК только в качестве плазмообразующего газа.

Помимо низкой степени использования CO_2 (w), Комплекс ВТПК, обеспечивая решение основной задачи – переработки высокотоксичных ртутьсодержащих отходов ОИС, не обладает достаточными экономическими преимуществами: имеет высокие капитальные затраты, большой (хотя и реальный) срок окупаемости и относительно низкую прибыль.

Кроме низкой степени использования CO_2 , не высокое значение имеет степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (6,0 – 6,5%). Нерешенной остается проблема использования большого количества CO_2 , выделенного из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ.

Решить эти проблемы возможно с помощью более глубокой переработки газообразных продуктов пиролиза одновременно с выделением и переработкой CO_2 .

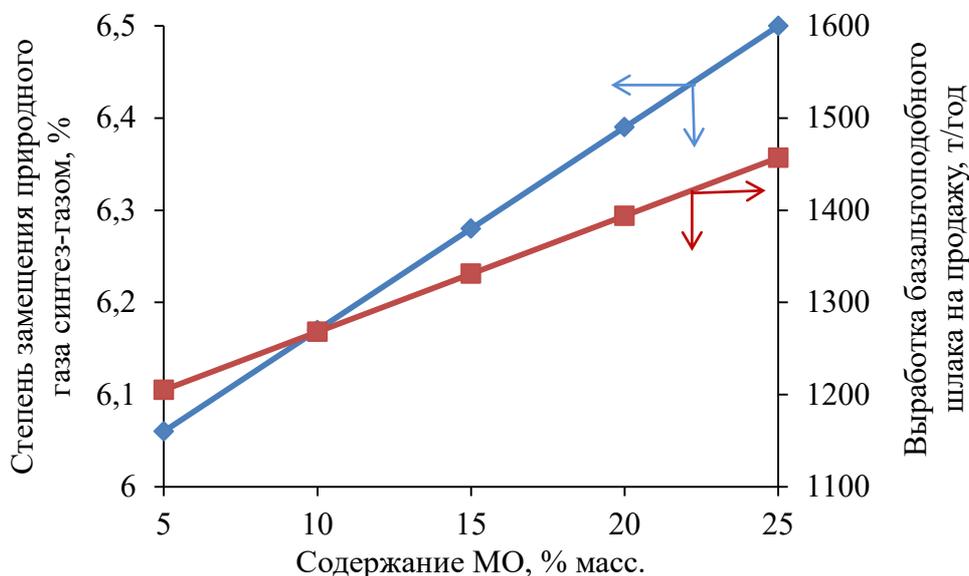


Рис. 5. Зависимость степени замещения природного газа синтез-газом и выработка базальтоподобного шлака (БПШ) при работе Комплекса ВТПК по переработке отходов, содержащих отработанную ионообменную смолу, от содержания медицинских отходов (МО) в составе отходов. Производительность Комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год.

Fig. 5. Dependence of the degree of replacement of natural gas with synthesis gas and the production of basalt-like slag during the operation of the HTPC Complex for the processing of waste containing spent ion-exchange resin on the content of medical waste (MW) in the composition of the waste. The productivity of the HTPC Complex for waste is 12500 tons / year.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Использование Комплекса ВТПК для переработки высокотоксичных ртутьсодержащих отходов ОИС позволяет нейтрализовать и купировать эти отходы вместе с медицинскими, биологическими и другими опасными отходами.

2. Помимо переработки отходов Комплекс ВТПК обеспечивает регион своего расположения значительным количеством тепловой и электрической энергии, замещая углеводородные источники этой энергии.
3. В среднесрочной перспективе (14 – 15 лет) Комплекс ВТПК окупается и обеспечивает прибыль в размере около 200 млн. руб. в год.
4. Улучшение экономических показателей работы Комплекса ВТПК возможно с углублением переработки пирогаза и CO₂.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Волков Г.И. (1968). *Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом*. М.: Химия, 276 с.
2. Вощинин С.А., Артемов А.В., Переславцев А.В. Кулыгин В.М. (2017). Новые технологии высокотемпературной пиролитической переработки отходов. *Твердые бытовые отходы*, 8, 28–32.
3. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вощинин С.А., Тресвятский С.С., Коробцев С.В. (2021). Получение базальтовых волокон из базальтоподобного шлака плазменной переработки отходов. *Химическая технология*. 22(7), 294–298.
4. Переславцев А., Вощинин С., Артемов А. (2020). *Плазменная переработка отходов производства и потребления*. Кишинев: Lambert Academic Publishing, – 361 с.

References:

1. Volkov G.I. (1968). Production of chlorine and caustic soda by electrolysis with a mercury cathode. M.: Chemistry, 276 p. (in Russ.).
2. Voshchinin S.A., Artemov A.V., Pereslavytsev A.V. & Kulygin V.M. (2017). New technologies for high-temperature pyrolytic waste processing. *Solid domestic waste*, 8, 28–32. (in Russ.).
3. Artemov A.V., Pereslavytsev A.V., Voshchinin S.A. Tresvyatsky S.S., & Korobtsev S.V. (2021). Obtaining basalt fibers from basalt-like slag from plasma processing of waste. *Chemical Technology*. 22(7), 294–298. (in Russ.).
4. Pereslavytsev A., Voshchinin S., & Artemov A. (2020). Plasma processing of production and consumption waste. Chisinau: Lambert Academic Publishing, 361 p. (in Russ.).



Утилизация и биodeградация отходов

УДК 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23011

Переработка отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы. II. Получение водорода

*А. В. Артемов¹✉, М. В. Дюбанов^{2, 3}, О. И. Седляров³, А. В. Переславцев¹,
С. А. Вощинин¹*

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,
e-mail: arsenyart@icloud.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр
аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме
Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 10.08.2022 г.; после доработки: 16.08.2022 г.; принята в печать: 25.08.2022 г.

Аннотация – Предложена новая технология плазменной переработки отходов производства и потребления, в том числе и токсичных ртутьсодержащих отходов. Технология включает каталитические стадии углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода, обеспечивающих переработку отходов, получение водорода, тепловой и электрической энергии, базальтоподобного шлака. Технология реализует замкнутый цикл по диоксиду углерода. Приведены данные о составе и количестве пирогаза, количестве потребляемого CO₂-плазмообразующего газа, количестве CO₂, образующегося в газотурбинной установке при плазменной переработке отходов различного морфологического состава.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, плазменная переработка, получение водорода, углекислотный риформинг метана, паровая конверсия монооксида углерода

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23011

Processing of spent mercury-containing ion-exchange resins. II. Hydrogen generation

*Arseniy V. Artemov¹✉, Mikhail V. Dyubanov^{2,3}, Oleg I. Sedlyarov³,
Alexander V. Pereslavl'tsev¹, Sergey A. Voshchinin¹*

¹National Research Centre “Kurchatov Institute” Moscow, Russia, e-mail: arsenyart@icloud.com

²Federal State Budgetary Educational Institution of Science Interdepartment Center of Analytical
Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Russian State University named after I.I. A.N. Kosygin (Technology. Design. Art)”, Moscow, Russia

Received: August 10, 2022; Revised: August 16, 2022; Accepted: August 25, 2022

Abstract – A new technology for plasma processing of industrial and household waste, including toxic mercury-containing wastes, is proposed. The technology involves catalytic steps of carbon dioxide reforming of methane and steam reforming of carbon monoxide, which provides waste processing along with generation of hydrogen, thermal and electrical energy, and yielding basalt-like slag. The technology implements a closed carbon dioxide cycle. The paper presents data on the composition and amount of pyrogas, the amount of CO₂-plasma-forming gas consumed, and the amount of CO₂ generated in a gas turbine unit during plasma processing of waste of various morphological compositions.

Keywords: mercury-containing waste, plasma processing, hydrogen generation, carbon dioxide reforming of methane, steam reforming of carbon monoxide

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей нашей работе [1] при анализе процесса переработки отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы (ОИС) вместе с другими твердыми отходами методом высокотемпературного плазменного пиролиза было показано, что использование этого метода, хотя и позволяет нейтрализовать и купировать эти опасные отходы и в среднесрочной перспективе (14 – 15 лет) перерабатывать их с прибылью в размере около 200 млн. руб. в год (при производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 тонн в год), имеет и ряд существенных недостатков: низкая степень внутреннего использования CO₂ (~5%), низкая степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (6,0 – 6,5%) и относительно низкая прибыль.

Улучшение технико-экономических показателей процесса плазменной переработки отходов производства и потребления (ОПП) различного морфологического состава, включающего ОИС можно достигнуть извлечением водорода из пирогаза с последующей реализацией водорода на внешнем рынке. Также как и в предыдущем случае [1], процесс реализуют в Комплексе ВТПК. Выделение водорода из пирогаза проводят с помощью коротко цикловой адсорбции (КЦА) [2]. При производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год содержание водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава практически постоянно и составляет около 50 кг/час.

Основные технологические особенности и элементы аппаратного оформления стадий УКР и ПКСО.

Углекислотный риформинг. Использование стадии УКР в процессе плазменной переработки ОПП известно [3, 4]. Эта стадия была включена в состав Комплекса ВТПК с целью получения синтез-газа (CO + H₂) и дальнейшим его использованием только в процессе Фишера-Тропша для

получения углеводов. Не предусматривалось выделение водорода (как товарного продукта) из синтез-газа. Выбор УКР для превращения CO_2 , полученного в Комплексе ВТПК+ H_2 , был основан на следующем:

1. УКР в качестве исходных реагентов использует CO_2 и CH_4 , которые уже имеются в Комплексе ВТПК+ H_2 ;
2. Продуктами УКР являются CO и H_2 , разделить которые можно на стадии КЦА, входящей в состав Комплекса ВТПК+ H_2 ;
3. CO может быть превращен в водород и CO_2 в процессе ПКСО с разделением H_2 и CO_2 и возвратом CO_2 на стадию УКР;
4. Использование УКР позволяет проводить процесс совместного получения водорода и плазменной переработки ОПП с реализацией замкнутого цикла по CO_2 , что кратно увеличивает экологическую привлекательность предлагаемой технологии.

УКР подробно описан в работе [5]. Основной реакцией этого процесса является:



Так как реакция сильно эндотермическая ($\Delta H > 0$) и сопровождается увеличением объема, то она протекает в области высоких температур 600 – 900°C и невысоких давлений – обычно 0,1 МПа. При атмосферном давлении и температуре 900°C выход H_2 и CO приближается к 100 %.

Реакция УКР каталитическая. Предложено много различных катализаторов этого процесса, которые подробно описаны в [5]. Обычно используют никелевые или платиновые катализаторы. Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов является их легкая дезактивация коксовыми отложениями, образующимися в условиях основной реакции за счет протекания диссоциации метана:



и реакции Будуара



Другой проблемой УКР являются высокие температуры. Однако, в условиях работы Комплекса эти проблемы могут быть решены за счет получения высокотемпературных потоков на различных стадиях и возможности организации теплообмена для реализации основной реакции.

Среди никелевых катализаторов наибольшее распространение получил $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который проявляет высокую активность на начальной стадии, но достаточно быстро закоксовывается. Никелевые катализаторы Ni/MgO , Ni/CaO , Ni/MnO и Ni/ZrO_2 проявляли большую устойчивость в отношении коксообразования. Никелевый катализатор $\text{Ni}_{10,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$, представляющий собой твердый раствор NiO и MgO и полученный методом соосаждения солей Ni и Mg, имел значительно более высокую коксоустойчивость [6] по сравнению с катализаторами $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni/SiO_2 . Конверсия смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ на катализаторе $\text{Ni}_{10,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$ при 850°C и давлении 0,1 – 0,2 МПа стабильно

составляла 100%. Промотирование этого катализатора благородными металлами (Pt, Pd, Rh) значительно снижает углеотложение и увеличивает стабильность работы катализатора при высоких температурах. Большое влияние на активность, селективность, стабильность и склонность к коксообразованию оказывает метод приготовления катализатора и выбранные для этого исходные реагенты и модифицирующие добавки. Так, например, катализатор Ni/MgO, промотированный Cr₂O₃, имеющий состав: 6% Ni, 1% Cr₂O₃, 93% MgO, обеспечивал высокую конверсию уже при температуре 700°C. Схожую с никелевыми активностью и стабильностью проявляют кобальтовые катализаторы. Металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) в УКР метана более активны, чем Ni и Co катализаторы. Реакция протекает со значительной скоростью уже при 500°C. Из нанесенных на Al₂O₃, MgO и ZrO₂ металлов наиболее активны Ru и Rh.

В работах [7, 8] предложено проводить УКР в присутствии алюминидов никеля Ni₃Al, который готовили самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из спрессованных порошков Ni и Al, с последующим просеиванием катализатора и отбором нужной фракции [7]. При температуре 1223 К этот катализатор обеспечивал конверсию CO₂ 82,2%, а CH₄ 79,6%. Выход синтез-газа (CO + H₂) составил 80,9 %. Дополнительное введение в состав Ni₃Al никеля (5 – 10%) и молибдена (2 – 10%) [8] улучшают каталитические свойства образцов: конверсия CO₂ возрастает до 99%, конверсия CH₄ – до 89%, а выход синтез-газа возрастает до 90%. Дополнительное введение никеля и молибдена улучшало стабильность работы катализатора.

Перспективными катализаторами УКР являются Ni-Ru и Ni-Rh биметаллические катализаторы и карбид молибдена [9, 10].

В настоящее время одним из главных направлений в решении проблемы поиска катализаторов УКР является разработка улучшенных никелевых систем, которые способствовали бы кинетическому ингибированию образования углерода на их поверхности в условиях, термодинамически благоприятных для углеотложения, в результате сочетания с подходящими носителями, такими как La₂O₃, MgO, TiO₂, CeO₂, с помощью эффективных промоторов, включая La₂O₃, Li₂O и др., а также новых методов приготовления, таких как метод кристаллизации в твердой фазе, золь-гель метод, цитратный метод [11–13].

В работе [14] в качестве катализаторов УКР использованы керамические Ni-Co-мембраны. Для приготовления катализатора использовали порошки Ni (содержащего 10% Al) и Co₃O₄ в соотношении 1:1. Катализатор получали методом СВС. УКР метана проводили в проточном реакторе с установленной каталитической мембраной или загруженными гранулами катализатора в следующих условиях: CH₄ : CO₂ = 1 : 1; T = 400 – 800°C, объемная скорость 20 – 750 л/ч; P_{вход} = 1,1 атм.; P_{выход} = 1 атм. Использование этого катализатора позволяет значительно снизить содержание углерода в катализаторе.

Среди методов получения нанесенных металлических (никелевых, кобальтовых, платиновых и др.) катализаторов для их использования в том числе и в процессе УКР эффективным может оказаться

электроконденсационный метод (ЭКМ) получения высокодисперсных металлов (золей металлов) в жидкой фазе в сочетании с гетерокоагуляцией (ГК) золя металла на поверхности неорганического носителя [15–21].

Добавки La_2O_3 , CeO_2 к $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ улучшает показатели УКР – увеличивает активность и стабильность работы катализатора [22]. Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированный La_2O_3 , обеспечивает практически 100%-ую селективность по водороду. В процессе УКР использование $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированного редкоземельными металлами, позволяет регулировать соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$. Платиновые катализаторы Pt/CeO_2 активны в процессе УКР метана при температурах менее 650°C [22].

Активными катализаторами в УКР являются NdCaCoO_4 со слоистой перовскитоподобной структурой и мезопористый $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$, которые позволяют получать стабильные значения конверсии метана, углекислого газа и выхода синтез-газа [23]. Катализатор NdCaNiO_n при 850°C обеспечивал высокие степени конверсии CO_2 (86%) при выходе CO 88%, водорода 78%. При 940°C выход CO приближается к количественному (97%) [24].

Механизм и кинетика УКР подробно описаны в работах [5, 25].

Технологические аспекты УКР. Промышленной реализации УКР препятствуют два основных фактора: высокая эндотермичность процесса (необходимость высоких энергозатрат) и низкая стабильность катализатора по отношению к закоксуыванию [5]. Именно поэтому в литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, касающихся технологии УКР и основное внимание уделяется паровому риформингу метана (ПРМ), и автотермическому риформингу (АТР), как наиболее экономичным методам получения водорода.

Разработаны две технологии УКР: Calcor и Sparg зарубежными фирмами “Caloric” и “Haldor Topsøe” [26, 27].

Практически отсутствует информация по использованию УКР в процессе плазменной переработки ОПП с целью получения водорода.

Большинство работ, посвященных УКР, описывают процесс в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором (трубчатые реакторы), в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур ($800 - 1100^\circ\text{C}$). Традиционным УКР в синтез-газ является процесс, осуществляемый в проточном трубчатом реакторе при 1073 К, давлении 0,1 МПа и при использовании в качестве катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28]. В этих условиях удается достичь конверсии CH_4 и CO_2 около 96% при отношении $\text{H}_2:\text{CO}$ около 0,96. Основным недостатком этого процесса является быстрая дезактивация катализатора из-за высокой доли процессов коксообразования. Проведение УКР в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{CeO}_2$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{ZrO}_2$) на том же традиционном оборудовании позволяет снизить температуру процесса в среднем на 200 градусов и уменьшить коксообразование, но высокая стоимость этих катализаторов сдерживает их внедрение. Использование трубчатых каталитических реакторов для проведения эндотермических химических процессов достаточно хорошо известно [29, 30].

Реактор с внешним обогревом использован в работе [31]. Реактор представляет собой цилиндр из термостойкого материала (кварц) с расположенным внутри неподвижным слоем катализатора. Для обогрева реактора используют внешний источник – трубчатую печь. Углекислотный риформинг метана проводят при температуре 850°C. Состав реакционной смеси на входе в реактор (% об.): CH₄ – 20; CO₂ – 20; Ar – 60. В качестве катализатора используют Ni/Al₂O₃. В этих условиях удается достичь конверсии метана и CO₂ около 95 % при соотношении H₂:CO около 0,95.

В работе [28] в качестве реакторного блока для проведения УКР предложено использовать пористый керамический каталитический модуль, который представляет собой продукт термического синтеза уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия. Смесь содержит никель 56 – 96% масс. и алюминий 4 – 44% масс. Пористый керамический каталитический модуль может дополнительно содержать карбид титана в количестве 20% масс. по отношению к массе модуля, а также каталитическое покрытие в количестве 0,002 – 6 % масс. по отношению к массе модуля, включающее: La и MgO, или Ce и MgO, или La, Ce и MgO, или ZrO₂, Y₂O₃ и MgO, или Pt и MgO, или W₂O₅ и MgO. Синтез газ получают путем конверсии смеси метана и углекислого газа при температуре 450 – 700°C и давлении 0,1 – 1,0 МПа в фильтрационном режиме на пористом керамическом каталитическом модуле при скорости подачи смеси метана и углекислого газа через модуль, равной 500 – 5000 ч⁻¹. Предложенная технология и оборудование позволяет проводить процесс при более низких температурах и получать селективность по синтез-газу близкую к 90%.

Применение реакторов из керамических материалов для УКР описано и в других работах. Так, в работе [32] предложена конструкция каталитического реактора с керамическими обогревательными трубами, допускающую длительную эксплуатацию при высоких температурах.

Использование для УКР мембранного реактора и мембранного катализатора на основе карбида молибдена (Mo₂C) [33] вряд ли в ближайшее время будет реализовано в промышленности в основном из-за относительно невысокого содержания каталитического компонента в мембранных катализаторах (каталитических мембранах) и, как следствие, невозможность обеспечить необходимую производительность мембранного каталитического реактора. Устранение этого недостатка путем размещения катализатора в виде неподвижного слоя частиц в мембранном реакторе с селективной мембраной [34] значительно усложняет конструкцию реактора. Для синтеза катализатора Mo₂C, также как и нитрида алюминия, помимо СВС [8] может быть использован электроэрозионный метод [34].

В работах [3, 22, 35] предложен кольцевой плазменный реактор для проведения эндотермических процессов, в том числе и для процесса УКР. Основными отличительными особенностями этого реактора являются:

– слой катализатора имеет форму кольца, в котором движение реагентов осуществляется в радиальном направлении;

- устройством, обеспечивающим нагрев реагентов и катализатора, является плазматрон, потребляющий в качестве рабочего газа диоксид углерода. Нагретые продукты плазмохимического превращения диоксида углерода смешиваются в буферной зоне с исходным диоксидом углерода и непосредственно направляются в зону каталитической реакции.
- температура процесса регулируется параметрами работы плазматрона, размером плазмохимической зоны (за счет перемещения плазматрона вдоль своей оси) и соотношением продуктов плазмохимического превращения и сырьевого диоксида углерода.

Увеличение производительности процесса с использованием этого реактора достигается оптимальной организацией теплообмена, радиальным движением реакционной смеси и вовлечением в реакцию продуктов плазмохимического превращения рабочего газа плазматрона, которые инициируют протекание процесса в сторону образования основных продуктов реакции.

Полученный в результате УКР синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) направляют на установку КЦА для выделения H_2 и объединения его с основным потоком H_2 , выделенным из пирогаза, а CO направляют на установку ПКСО для дополнительного получения водорода.

Паровая конверсия монооксида углерода. Реакция ПКСО: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ является обратимой и экзотермической ($\Delta H_{298}^\circ = -41,1$ кДж/моль в стандартных условиях). Глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора [36]. Наиболее высокая равновесная конверсия CO достигается при низких температурах, поэтому ПКСО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, а для низкотемпературной – катализаторы $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [37].

Катализаторы высокотемпературной ПКСО. Двойной оксид железа и хрома является традиционным высокотемпературным катализатором ПКСО, используемым в промышленности, интервал рабочих температур составляет $310 - 480^\circ\text{C}$. Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и отличную термостойкость, поскольку активатор – хром действует как структурный стабилизатор. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере. Активность катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ может быть увеличена путем легирования оксидов железа и хрома небольшими добавками CuO , CoO , ZnO [38]. Установлено [39], что реакция ПКСО значительно ускоряется, если добавить к $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ небольшое количество родия. В работе [40] был использован катализатор на основе железа, промотированный оксидами Ce и Al . Его активность и термостойкость оказались такими же, как у коммерческого катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Была показана возможность отказа от Cr , как высокотоксичного компонента катализатора.

Катализаторы низкотемпературной ПКСО. Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной ПКСО – $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ работоспособен в интервале температур $160 - 250^\circ\text{C}$ при контакте с воздухом. При температуре 300°C катализатор дезактивируется. В работе [41] на этой стадии реакции были испытаны катализаторы Pt/ZrO_2 и Pt/TiO_2 с добавками рения, которые проявили высокую активность в основном за счет увеличения реакционной способности адсорбированного монооксида углерода по отношению к водяному пару.

В работе [41, 42] установили высокую каталитическую активность карбида молибдена (Mo_2C) в реакции паровой конверсии – он более активен, чем коммерческий катализатор $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции, осуществляемой при атмосферном давлении и температуре $220 - 295^\circ\text{C}$. Карбид молибдена не катализирует реакцию метанирования. Основным методом синтеза карбида молибдена является окисление молибдена до MoO_3 с последующим его восстановлением до Mo_2C при 700°C водородом. Mo_2C может быть также получен электроконденсационным или электроэрозионным методом [18, 19]. Карбиды молибдена и вольфрама проявляли высокую каталитическую активность не только в процессе ПКСО, но и в УКР метана.

На современных производствах водорода паровой конверсией СО имеется стадия только высокотемпературной конверсии, а оставшееся количество СО удаляют в процессе очистки на стадии КЦА [43]. Новые катализаторы этой стадии используют при температуре на входе $320 - 350^\circ\text{C}$ и отношении пар : СО равном $0,4 - 0,6$. Получение медьсодержащего катализатора паровой конверсии СО описано в патенте [44].

В последнее время разработана среднетемпературная (СТ) конверсия СО, в которой высокотемпературная и низкотемпературная конверсии объединены в одну стадию. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера-Тропша. Однако в одностадийной СТ-конверсии возможны перегревы выше 350°C . Кроме того, особенности кинетики на стадии СТ-конверсии могут приводить к нежелательному процессу образования метанола. Превращение СО в СТ-конверсии ниже, чем в высокотемпературной конверсии, но значительно выше, чем в низкотемпературной конверсии, и приближается к равновесию [44].

Процесс ПКСО может быть осуществлен в трубчатом реакторе. Теплоносителем могут быть газовые продукты ГТУ, пирогаз или другой приемлемый теплоноситель.

Приведенные выше данные об УКР метана и ПКСО позволили объединить эти каталитические стадии с процессом плазменной переработки отходов для синтеза схемы одновременной переработки отходов и получения водорода, полностью исключая (или значительно снижающей) выбросы CO_2 в атмосферу (рис. 2), тем самым решая задачу декарбонизации промышленного производства.

Схема получения водорода в процессе плазменной переработки ОПП с включением стадий УКР и ПКСО использует наиболее теплосодержащие газовые потоки (пирогаз и газообразные продукты ГТУ) непосредственно в

самой схеме – для обеспечения высоких температур на стадиях УКР и ПКСО, тем самым значительно улучшая технико-экономические показатели процесса.

Другие подобные решения (например, [45]), предусматривающие разработку «высокоэффективного энерготехнологического комплекса по использованию природного газа для производства электроэнергии, тепла и синтетического жидкого топлива с частичным секвестированием выбросов диоксида углерода в атмосферу», имеют существенные отличия от предлагаемой технологии, основные из которых следующие:

- не предусматривают переработку ОПП,
- не предусматривают получение товарного водорода,
- плазменную технологию используют для проведения комбинированного паро-углекислотного риформинга метана при 1100 – 1500°C



с получением синтез-газа и последующим каталитическим синтезом метанола, -снижение выбросов CO_2 в атмосферу составляет лишь около 30%.

Результаты анализа Комплекса ВТПК+Н₂

Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов (в том числе и отработанной ионообменной смолы) в Комплексе ВТПК+Н₂, предусматривающим выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА, приведена на рисунке 1. В соответствии с этой технологической схемой очищенный пирогаз после стадии выделения CO_2 (BCO_2) содержащий H_2 , CO , CH_4 , H_2O проходит сероочистку (на рис. 1 не показано). Сероочистку проводят при температуре 30 – 40°C, давлении 2,2 МПа в трех адсорберах, загруженных цеолитом NaX (один адсорбер – на стадии очистки, второй – на стадии охлаждения, третий – на стадии регенерации). После сероочистки газовый поток направляют на стадию КЦА, где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) при температуре 30 – 40°C и давлении 2,1 МПа. Очистка происходит в четырех адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбции-десорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента: первый слой (нижний слой) – корунд для удаления основной массы воды; второй слой (средний слой) содержит активированный уголь для удаления CO_2 и CH_4 ; третий слой (верхний слой) содержит цеолиты для удаления CO и N_2 . КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99,9999%. Обычно степень извлечения H_2 составляет 75 – 85% [2]. После КЦА кроме водорода получают сбросный газ, содержащий в основном CO и CH_4 и следы H_2O , CO_2 и H_2 , который направляют на установку ГТУ и используют для частичной замены природного газа.

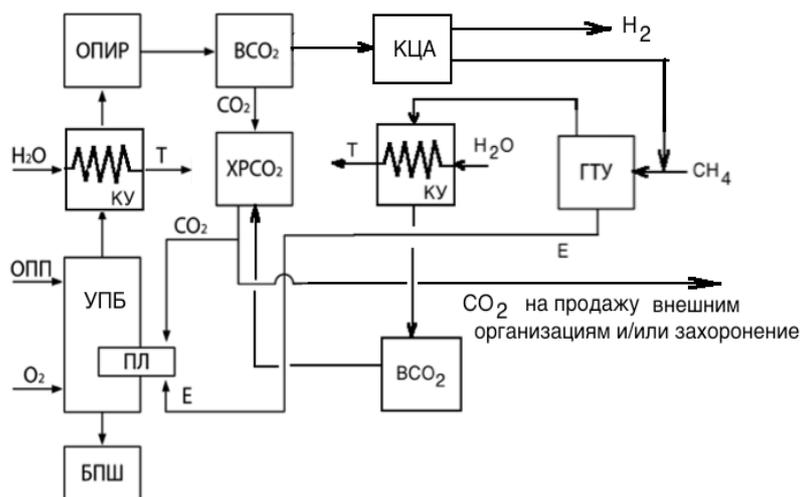


Рис.1. Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК+H₂ плазменной переработки отходов, предусматривающая выделение H₂ методом КЦА. Обозначения в тексте.

Fig.1. Principal technological scheme of the HTPC + H₂ Complex for plasma waste processing, involving the release of H₂ by the short cycle adsorption method. Designations in the text.

Этот вариант при производительности Комплекса ВТПК+H₂ по отходам 12500 тонн в год позволяет с использованием доступных и отработанных методов выделять из пирогаза водород в количестве ~35 кг/ч. При реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов и стоимости водорода 165390 руб./т дополнительная годовая прибыль от реализации водорода может достигать 45 – 50 млн. рублей.

Акцент на выделение водорода из пирогаза сделан не случайно – водород в настоящее время является одним из наиболее востребованных энергоносителей во всем мире, для получения которого обычно используют сложные энергозатратные технологии [46, 47]. Производство водорода в мире растет на 3 – 4% в год и в настоящее время составляет ~ 120 млн. т/год. Диапазон оценок мирового рынка водорода к середине века широкий, верхняя планка находится на уровне 700 млн. тонн в год. В ближайшие 3 года в России планируется направить на развитие водородной энергетики 9 млрд. рублей [48].

Преимущества плазменной технологии получения водорода из отходов заключаются в получении дешевого водорода (затраты на его получение связаны в основном с установкой разделения пирогаза методом КЦА и окупаются уже в первый год эксплуатации установки) и использовании возобновляемого сырья (отходов).

Однако, вариант Комплекса ВТПК+H₂, предусматривающий выделение водорода из пирогаза и его реализацию на внешнем рынке, не решает задачу выделения и/или использования CO₂.

Другим вариантом Комплекса ВТПК+H₂, предусматривающим выделение водорода из пирогаза, является использование стадий углекислотного риформинга (УКР) и паровой конверсии СО (ПКСО). По этому варианту проводят выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА.

Выделяемый из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ CO_2 последовательно подвергают углекислотному риформингу с получением смеси $\text{CO} + \text{H}_2$, разделением этой смеси методом КЦА, паровой конверсией с получением смеси CO_2 и H_2 и выделением CO_2 абсорбционным методом. Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов этого варианта приведена на рисунке 2.

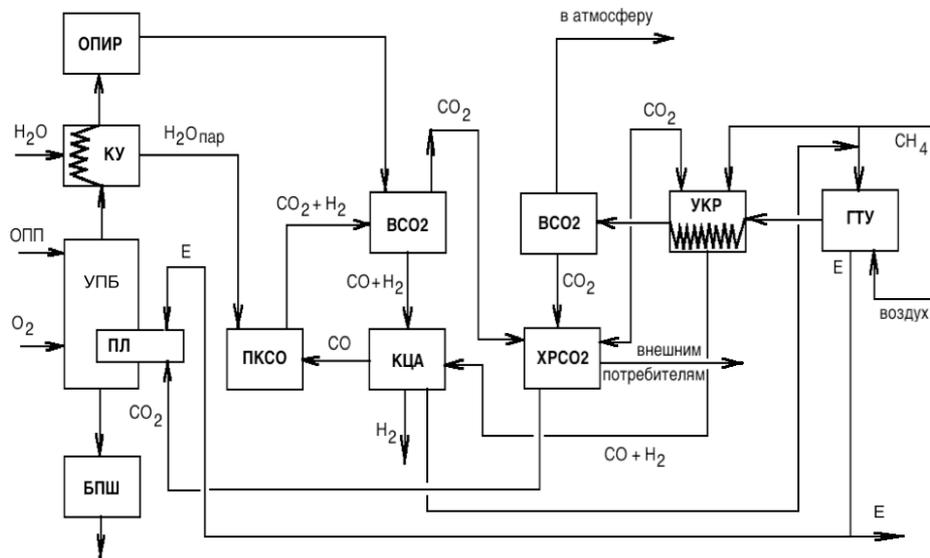


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК плазменной переработки отходов, предусматривающая выделение H_2 методом КЦА и использование стадий УКР и ПКСО. Обозначения в тексте.

Fig. 2. Principal technological scheme of the HTPK complex for plasma waste processing, providing for the separation of H_2 by the PSA method and the use of carbon dioxide reforming and CO steam reforming stages. Designations in the text.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование Комплекса ВТПК для переработки ОПП с добавлением стадий КЦА, УКР метана и ПКСО и объединение этих стадий в единое целое, как это показано на рисунке 2, позволит значительно снизить затраты на производство водорода по сравнению с процессами электролиза воды, плазменного пиролиза метана и парового риформинга метана (последний считается наиболее дешевым промышленным методом получения водорода) и позволит осуществить практически полную переработку пирогаза.

Получение водорода в процессе переработки ОПП с использованием предлагаемой технологии по схеме: ВТПК → выделение CO_2 → УКР метана → паровая конверсия CO в H_2 позволяет использовать весь полученный H_2 в газовых турбинах на метано-водородном топливе для получения энергии (электрической, тепловой) для работы самого Комплекса. Такая организация процесса позволит создать замкнутый цикл не только по CO_2 , но и по энергоносителям, значительно снижая потребление CH_4 из внешних источников.

В результате выделения CO_2 и его переработки в Комплексе ВТПК по предлагаемой схеме (рис. 2) с конверсией 90% на обеих стадиях (УКР и ПКСО) может быть получено ~1250 кг/ч водорода (при производительности Комплекса

по отходам 12500 т/год). При стоимости водорода 165390 руб./т и реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов дополнительная прибыль от реализации водорода составит ~ 1,5 млрд. рублей. Одновременно со значительным увеличением прибыли и улучшения экологических показателей процесса за счет более чем 80%-ного внутреннего использования CO₂, значительно возрастают капитальные затраты (до нескольких десятков млрд. рублей) за счет использования энерго- и материалоемких каталитических технологий, что может сдерживать внедрение этой технологии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Артемов А.В., Дюбанов М.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Седяров О.И. (2022). Переработка отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы. I. Высокотемпературный плазменный пиролиз. *Химическая безопасность*, 6(2), 161–170.
2. Иванова А.С. (2009). *Промышленный катализ в лекциях*. М.: Калвис.
3. Артемов А.В., Бульба В.А., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Острый И.И., Переславцев А.В., Вошинин С.А. (2010). Каталитические процессы превращения газообразных продуктов плазменной переработки твердых отходов и углеводородного сырья. *Российский химический журнал*, 54(6), 9–18.
4. Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А., Вошинин С.А., Кудринский А.А., Бульба В.А., Острый И.И. (2011). Экологические аспекты плазменной переработки твердых отходов. *Экология и промышленность России*, 9, 20–23.
5. Крылов О.В. (2000). Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Российский химический журнал*, 44(1), 19–33.
6. Tomishige K., Chen Y.-G., Fujimoto K. (1999). Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel–Magnesia Catalysts for CO₂ Reforming of Methane. *J. of Catalysis*, 184(2), 479–490. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2469>
7. Пат. 2349380 РФ, 2009.
8. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. (2006). Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля. *Журнал физической химии*, 80(8), 1231–1234.
9. Crisafulli C., Scire S., Minico S., Solarino L. (2002). Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00585-3)
10. Shested J., Jacobsen C.J.H., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. (2001). Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming. *J. of Catalysis*, 201(2), 206–212. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3255>
11. Крылов О.В. (2004). *Гетерогенный катализ*. М.: Академкнига.
12. Hu Y.H., Ruckenstein E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *Adv. Synthesis & Catalysis*, 48, 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
13. Tomishige K. (2004). Syngas production from methane reforming with CO₂/H₂O and O₂ over NiO-MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, 89(4), 405–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.003>

14. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И. (2014). Синергетический эффект в процессе углекислотного риформинга метана на пористых керамических Ni-CO-мембранах. *Доклады Академии наук*, 459(3), 309–311. <https://doi.org/10.7868/S0869565214330123>.
15. Артемов А.В. (2001). *Катализ в промышленности*, 2, 18–23.
16. Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. (2008). Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости. *Вопросы атомной науки и техники*, 4, 150–154.
17. Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В. (2011). Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости. *Катализ в промышленности*, 5, 34а–44.
18. Пат. 2437741 РФ, 2011.
19. Пат. 2430999 РФ, 2011.
20. Артемов А.В., Брыкин А.В., Арсеньева Д.Ю. (2015). Кинетические закономерности пропитки неорганических носителей нанодисперсиями металлов в жидкой фазе (золями) в процессе получения нанесенных металлических катализаторов. *Катализ в промышленности*, 15(5), 11–12.
21. Пат. 153579 РФ, 2015.
22. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. (2013). Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов. *Катализ в промышленности*, 4, 1–5
23. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н. (2015). Высокоэффективные каталитические материалы для углекислотной конверсии метана. *Доклады Академии наук*, 462(1), 58–62.
24. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С. (2017). Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ. *Доклады Академии наук*, 477(4), 425–428.
25. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. (2015). Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана. *Катализ в промышленности*, 3, 54–59.
26. Крылов О.В. (2007). Промышленные методы получения водорода. *Катализ в промышленности*, 2, 13–29.
27. Ferreira-Aparicio H., Benito M.J. (2005). New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers. *Catalysis Reviews*, 47(4). 491–588. <https://doi.org/10.1080/01614940500364958>
28. Пат. 2325219 РФ, 2008.
29. Овчинникова В.И. (1977) *Производство капролактама*. М.: Химия. С. 118.
30. Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А. (2016). *Капролактамы: свойства, производство, применение*. М. 1, 396.
31. Пат. 2350386 РФ, 2009.
32. Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А. (2020). Одноступенчатый пароуглекислотный риформинг природного газа с использованием реактора с керамическими нагревательными трубами. *Химическая технология*, 21(4), 181–185.
33. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. (2015). Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент. *Катализ в промышленности*, 4, 14–21.
34. Брыкин А., Артемов А. Арсеньева Д. (2015). Электроконденсационный метод синтеза кремния, углерода и карбида кремния. *Электроника: наука, технология, бизнес*, 4(144), 74–79.
35. Способ и устройство для получения синтез-газа. <https://patentscope.wipo.int/search/ru/detail.jsf?docId=WO2012112065> (дата обращения 07.08.2022).
36. Пат. 2314870 РФ, 2008.
37. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В. (2011). Катализаторы нового поколения и микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода. *Российский химический журнал*, 55(2), 43–51.

38. Burke L.D., Nugent P.F. (1998). The electrochemistry of Gold: II The Electrocatalytic Behavior of the metal in Aqueous Media. *Gold Bull.*, 31(2), 39–50.
39. Lei Y., Cant N.W., Trimm D. L. (2005). Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst. *Chem. Eng. J.*, 114, 81–85.
40. Liu Q., Ma W., He R., Mu Z. (2005). Reaction and characterization studies of industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction. *Catal. Today*, 106, 52–56
41. Iida, H. & Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt–Re/TiO₂ (Rutile) and Pt–Re/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reactions (2006). *Appl. Catal.* 303, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.029>.
42. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. (2000). Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift. *Catal. Lett.*, 65, P. 193–195.
43. Крылов О.В. (2004). *Гетерогенный катализ в промышленности*. М.: Академкнига.
44. Пат. 2282496 РФ, 2006.
45. Батенин В.М., Масленников В.М., Штеренберг В.Я. (2018). Высокоэффективный энерготехнологический комплекс использования природного газа для производства электроэнергии, тепла и синтетического жидкого топлива с частичным секвестированием выбросов диоксида углерода в атмосферу. *Доклады Академии наук*, 483(5), 502–505.
46. Журавлев И.Б., Залужный А.А., Птицын П.Б. (2021). *Технико-экономические исследования (ТЭИ) по теме приоритетного направления научно-технического развития «Водородная энергетика»*. М.: ЦАИР, частное учреждение «Наука и инновации».
47. Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., Финк А.В. (2009) энергетическая эффективность ряда способов получения водорода. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, 52(2), 54–56.
48. Стратегическая сессия по развитию в России водородной энергетики. <http://government.ru/news/43558/>. (дата обращения 07.08.2022).

References:

1. Artemov, A.V., Dubanov, M.V., Pereslavitsev, A.V., Voshchinin, S.A., & Sedlyarov, O.I. (2022). Recycling of spent mercury-containing ion exchange resin. I. High-temperature plasma pyrolysis. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 151–159 (in Russ.).
2. Ivanova, A.S. (2009). *Industrial catalysis in lectures*. М.: Kalvis (in Russ.).
3. Artemov, A.V., Bulba, V.A., Krutyakov, Yu.A., Kudrinsky, A.A., Ostry, I.I., Pereslavitsev, A.V., & Voshchinin, S.A. (2010). Catalytic processes of transformation of gaseous products of plasma processing of solid wastes and hydrocarbon raw materials. *Russian Chemical Journal*, 54(6), 9–18 (in Russ.).
4. Artemov, A.V., Pereslavitsev, A.V., Krutyakov, Yu.A., Voshchinin, S.A., Kudrinsky, A.A., Bulba, V.A., & Ostry, I.I. (2011). Ecological aspects of plasma processing of solid waste. *Ecology and Industry of Russia*, 9, 20–23(in Russ.).
5. Krylov, O.V. (2000). Carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas. *Russian Chemical Journal*, 44(1), 19–33(in Russ.).
6. Tomishige, K., Chen, Y.-G., & Fujimoto, K. (1999). Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel–Magnesia Catalysts for CO₂ Reforming of Methane. *J. of Catalysis*, 184(2), 479–490. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2469>
7. Pat. 2349380, Russian Federation, 2009.
8. Arkatova, L.A., Kharlamova, T.S., & Galaktionova, L.V. (2006). Carbon dioxide conversion of methane on nickel aluminides. *J. of Phys. Chem.*, 80(8), 1231–1234 (in Russ.).
9. Crisafulli, C., Scire, S., Minico, S., Solarino, L. (2002). Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00585-3)

10. Shested, J., Jacobsen, C.J.H., Rokni, S., Rostrup-Nielsen, J.R. (2001). Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming. *J. of Catalysis*, 201(2), 206–212.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3255>
11. Krylov, O.V. (2004). *Heterogeneous catalysis*. M.: Akademkniga (in Russ.).
12. Hu Y.H., Ruckenstein E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *Adv. Synthesis & Catalysis*, 48, 297–345.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
13. Tomishige, K. (2004). Syngas production from methane reforming with CO₂/H₂O and O₂ over nio-mgo solid solution catalyst in fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, 89(4), P. 405–418.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.003>.
14. Fedotov, A.S., Antonov, D.O., Uvarov, V.I. (2014). Synergetic effect in the process of carbon dioxide reforming of methane on porous ceramic Ni-CO membranes. *Reports of the Academy of Sciences*, 459(3), 309 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565214330123>
15. Artemov, A.V. (2001). *Catalysis in industry*, 2, 18–23 (in Russ..).
16. Artemov, A.V., Zhiltsov, V.A., Krutyakov, Yu.A. (2008). Obtaining nanoscale metals by electric discharge in a liquid. *Questions of Atomic Science and Technology*, 4, 150–154 (in Russ..).
17. Artemov, A.V., Kulygin, V.M., Pereslavl'tsev, A.V. (2011). Multiphase catalysis using metal nanoparticles obtained by electric discharge in a liquid. *Catalysis in industry*, 5, 34a–44 (in Russ..).
18. Pat. 2437741, Russian Federation, 2011.
19. Pat. 2430999, Russian Federation, 2011.
20. Artemov, A.V., Brykin, A.V., Arsenyeva, D.Yu. (2015). Kinetic regularities of impregnation of inorganic carriers with nanodispersions of metals in the liquid phase (sols) in the process of obtaining deposited metal catalysts. *Catalysis in Industry*, 15(5), 11–12 (in Russ..).
21. Pat. 153579, Russian Federation, 2015.
22. Brykin, A.V., Artemov, A.V., Kolegov, K.A. (2013). Analysis of the market of rare earth metals (REM) and REM. Catalysts in industry.. 4, 1–5 (in Russ..).
23. Dedov, A.G., Loktev, A.S., Mazo, G.N. (2015). Highly efficient catalytic materials for carbon dioxide conversion of methane. *Reports of the Academy of Sciences*, 462(1), 58–62. (in Russ..).
24. Dedov, A.G., Shlyakhtin, O.A., Loktev, A.S. (2017). New catalysts for carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas. *Reports of the Academy of Sciences*, 477(4), 425–428 (in Russ..).
25. Bukharkina, T.V., Gavrilova, N.N., Skudin, V.V. (2015). Membrane catalytic reactor. Kinetic modeling of the process of carbon dioxide conversion of methane. *Catalysis in Industry*, 3, 54–59 (in Russ..).
26. Krylov, O.V. (2007). Industrial methods of hydrogen production. *Catalysis in Industry*, 2, 13–29 (in Russ..).
27. Ferreira-Aparicio, H. & Benito, M.J.(2006). *Catalysis Reviews*, 47. P. 491–588.
<https://doi.org/10.1080/01614940500364958>
28. Pat. 2325219, Russian Federation, 2008.
29. Ovchinnikova, V.I. (1977). *Production of caprolactam*. M.: Chemistry. P. 118 (in Russ..).
30. Chernyshev, A.K., Gerasimenko, V.I., Sokol, B.A. (2016). *Caprolactam: properties, production, application*. M. 1, 396 (in Russ..).
31. Pat. 2350386, Russian Federation, 2009.
32. Timoshin, E.S., Morozov, L.N., Batanov, A.A. (2020). Single-stage carbon-vapor reforming of natural gas using a reactor with ceramic heating pipes. *Chemical Technology*, 21(4), 181–185 (in Russ..).
33. Bukharkina, T.V., Gavrilova, N.N., Skudin, V.V. (2015). Membrane catalytic reactor. Operating modes, kinetic experiment. *Catalysis in Industry*, 4, 14–21 (in Russ..).

34. Brykin, A., Artemov, A., Arsenieva, D. (2015). Electrocondensation method of synthesis of silicon, carbon and silicon carbide. *Electronics: Science, Technology, Business*, 4(144), 74–79 (in Russ.).
35. Method and device for producing synthesis gas.
<https://patentscope.wipo.int/search/ru/detail.jsf?docId=WO2012112065> (accessed 07.08.2022).
36. Pat. 2314870, Russian Federation, 2008.
37. Dubrovsky, A.R., Kuznetsov, S.A., Ryabov, E.V. (2011). New generation catalyts and microstructured reactors-heat exchangers for steam conversion of carbon monoxide. *Russian Chemical Journal*, 55(2), 43–51 (in Russ.).
38. Burke, L.D. & Nugent P.F. (1998). *Gold Bull.*, 31, P.39.
39. Lei, Y., Cant, N.W., Trimm, D. L. (2005). Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst. *Chem. Eng. J*, 114, P. 81–85.
40. Liu, Q., Ma W., He, R., Mu, Z. (2005). Reaction and characterization studies of industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction. *Catal. Today*, 106, P. 52–56
41. Iida, H. & Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt–Re/TiO₂ (Rutile) and Pt–Re/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reactions (2006). *Appl. Catal.* 303, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.029>.
42. Patt, J., Moon, D.J., Phillips, C., Thompson, L. (2000). Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift. *Catal. Lett*, 65, P. 193–195.
43. Krylov, O.V. (2004). *Heterogeneous catalysis in industry*. M.: Akademkniga (in Russ.).
44. Pat. 2282496, Russian Federation, 2008.
45. Batenin, V.M., Maslennikov, V.M., Shterenberg, V.Ya. (2018). A highly efficient energy technology complex for the use of natural gas for the production of electricity, heat and synthetic liquid fuel with partial sequestration of carbon dioxide emissions into the atmosphere. *Reports of the Academy of Sciences*, 483(5), 502–505 (in Russ.).
46. Zhuravlev, I.B., Zaluzhny, A.A., Ptitsyn, P.B. (2021). *Technical and economic research (TEI) on the topic of the priority direction of scientific and technical development "Hydrogen energy"*. M.: CAIR, private institution "Science and Innovation" (in Russ.).
47. Dubinin, A.M., Kagarmanov, G.R., Fink, A.V. (2009). Energy efficiency of a number of methods for producing hydrogen. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 52(2), 54–56 (in Russ.).
48. Strategic session on the development of hydrogen energy in Russia.
<http://government.ru/news/43558/>. (accessed 07.08.2022).



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23012

Атмосферные процессы с участием токсичных трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот

***И. И. Морозов¹✉, Е. С. Васильев¹, П. С. Хомякова^{1,2}, О. С. Морозова¹,
К. О. Синюков^{1,2}, Н. Н. Кузнецова³, С. В. Савилов³***

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: igormrzv@gmail.com

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г. после доработки: 18.11.2022 г. принята в печать: 25.11.2022 г.

Аннотация – В работе рассмотрены процессы, протекающие с токсичными хлоруксусными кислотами в газе и воде. Методом конкурирующих реакций при $T = 293$ К изучена кинетика реакции атомов фтора с токсичной трихлоруксусной кислотой. В качестве конкурирующих реакций были использованы четыре реакции атомов фтора: с трихлорэтаном, этанолом, циклогексаном и 2-фторэтанолом. Рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой, $k(293 \text{ К}) = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты был получен электрораспылением в вакуум. На распределении по степени гидратации для нераспавшихся ионов обнаружены изломы в области между дважды и трижды гидратированными ионами кислотного остатка. Этот излом трактуется как граница между внутренней и внешней гидратной оболочкой ионов кислотного остатка, содержащих атомы хлора. Показано, что при эмиссии гидратированных ионов из раствора в вакуум первая оболочка сохраняется, а вторая частично разрушается.

Ключевые слова: токсиканты, монохлоруксусная, трихлоруксусная, кислота, константа скорости реакции, масс-спектрометрия, реакции фтора, гидратация,

Indication and identification of hazardous substances

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23012

Atmospheric processes with the participation toxic trichloroacetic and monochloroacetic acids

***Igor I. Morozov¹✉, Evgeniy S. Vasiliev¹, Polina S. Khomyakova^{1,2},
Olga S. Morozova¹, Kirill O. Sinyukov^{1,2}, Natalia N. Kuznetsova³,
and Sergey V. Savilov³***

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, igormrzv@gmail.com

²Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

³Lomonosov State University, Moscow, Russia

Abstract – The paper considers the processes occurring with toxic chloroacetic acids in gas and water. The kinetics of the reaction of fluorine atoms with toxic trichloroacetic acid was studied by the method of competing reactions at $T = 293$ K. Four reactions of fluorine atoms: with trichloroethane, ethanol, cyclohexane, and 2-fluoroethanol have been used as competing reactions. The rate constant of the reaction of fluorine atoms with trichloroacetic acid was calculated, $k(293 \text{ K}) = (4.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. The mass spectrum of the negative ions of an aqueous solution of monochloroacetic acid was obtained by vacuum electrospray. On the distribution by degree of hydration for undecomposed ions, kinks were found in the region between doubly and triple hydrated ions. This kink was interpreted as the boundary between the inner and outer hydration shells of the acidic residue ions containing chlorine atoms. The inner shell was formed by water molecules strongly bound to the ion, while the second shell is formed by weakly bound ones.

Keywords: toxicants, monochloroacetic, trichloroacetic, acid, reaction rate constant, mass spectrometry, fluorine reactions, hydration.

ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками попадания галогенсодержащих соединений в окружающую среду является деятельность предприятий органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, лакокрасочные, коксохимические, деревообрабатывающие, фармацевтические производства. Кроме того, галогенорганические вещества образуются при хлорировании природных вод. Хлоруксусные кислоты (ХК) присутствуют в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Эти кислоты представляют опасность для окружающей среды: загрязняют атмосферный воздух, изменяют органолептические показатели воды, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительный покров и почву. Благодаря своей устойчивости хлоруксусные кислоты являются активным химическим соединением, негативно воздействующим на природную среду [1–3]. Механизм образования ХК, характеристика их происхождения зависят от многих условий: локального состава атмосферы, почвы, температуры, солнечной радиации, осадков и как далеко находятся источники антропогенного происхождения.

Тенденция последних десятилетий вызывает серьёзную озабоченность общественности растущей загрязненностью окружающей среды. Развитые страны и страны с переходной экономикой договариваются поэтапно отказаться от некоторых токсикантов, наносящих ущерб окружающей среде.

Среди этих веществ находятся и перхлоруглероды. Многочисленные исследования свидетельствуют, что в атмосфере они часто трансформируются в токсичные галогенсодержащие кислоты.

Процесс атмосферной трансформации галогенированных углеводородов приводит к образованию таких загрязнителей, как галогенорганические кислоты и альдегиды. В тропосфере галогенсодержащие кислоты выводятся, в основном, через поглощение атмосферной влагой и выпадением с осадками.

Галогенальдегиды, кроме мокрого осаждения, также вступают в газофазные и фотохимические реакции.

В тропосфере окисление органических веществ инициируется радикалами OH , озоном и атомами галогенов. Было показано [2–4], что хлоруксусные кислоты образуются в атмосфере как результат химических процессов таких хлорорганических соединений, как хлорэтилен, тетрахлорэтилен, хлорэтан, которые окисляются оксидами водорода, азота, углерода и озона.

Широко используемые в производстве трихлорэтан и тетрахлорэтилен разлагаются в атмосфере до хлоруксусных кислот: монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК) и трихлоруксусной кислот (ТХУК).

Эти кислоты накапливаются в природных водоемах. Из-за чрезвычайной токсичности трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот и их стабильности в воде [2] важно установить их структуру и физико-химические преобразования в воде. Информация об механизме их трансформации в водной среде крайне ограничена. Такая же ситуация с реакциями в газовой фазе.

На рисунке 1 представлена схема окисления хлорэтилена в хлоруксусную кислоту. В первом акте радикал $\text{OH}\cdot$ разрывает двойную связь $\text{C}=\text{C}$. Образовавшийся радикал реагирует с кислородом воздуха. В результате дальнейшей перестройки структуры образуется токсичная хлоруксусная кислота.

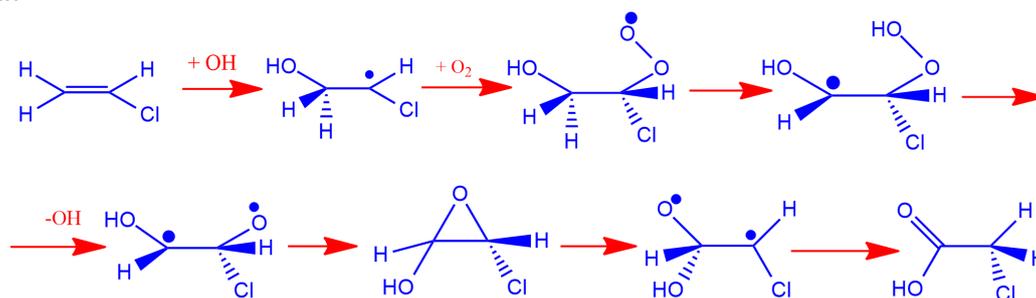


Рис. 1. Окисление хлорэтилена в атмосфере.

Fig. 1. Oxidation of chloroethylene in the atmosphere.

В работе [4] приведены сведения об изучении реакции трифторуксусной кислоты с гидроксильным радикалом в газовой фазе. Было получено значение константы скорости реакции и сделан вывод о том, что эта реакция может обеспечить сток этого соединения в тропосфере. Кинетика реакций радикалов OH с гомологами перфторированных кислот $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) была изучена [5] в воздухе при давлении 700 Торр и температуре 296 К. Атмосферное время жизни этих кислот по отношению к реакции с радикалами $\text{OH}\cdot$ было оценено примерно в 230 дней для $n = 1$ и 130 дней для $n > 1$. Это указывает на то, что реакция с радикалами OH играет не самую главную роль в атмосферной судьбе $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$. Считается, что основным механизмом удаления $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ из атмосферы является влажное и сухое осаждение, которое, по приблизительным оценкам, происходит в течение нескольких дней.

Для других галогенсодержащих кислот константы скорости реакций с радикалом ОН не определялись. Другими окислителями могут быть атомы галогенов. В нашем исследовании мы использовали атомы фтора.

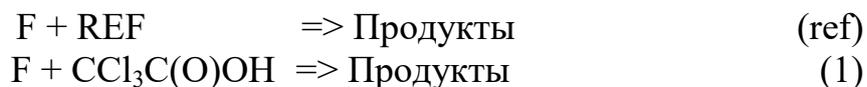
Цель работы. Исследовать методами масс-спектрометрии процессы в газовой фазе и в воде применительно к таким токсическим веществам как хлорсодержащие кислоты. В газовой фазе – реакция атомарного фтора с трихлоруксусной кислотой. В воде – гидратацию монохлоруксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

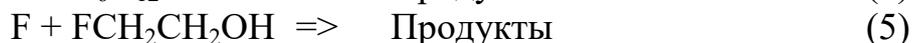
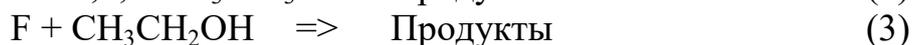
Кинетические измерения

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны ранее [6] и была модернизирована для работы с трихлоруксусной кислотой. Кинетику реакции F-атомов с ТХУК изучали при 293 К с использованием проточного реактора низкого давления. Концентрации реагентов контролировали с помощью масс-спектрометрии в сочетании с отбором проб молекулярным пучком. Константу скорости определяли методом конкурирующих реакций.

Исследуемое соединение (ТХУК) и конкурирующее соединение (REF), в качестве которого использовались 1,1,1-трихлорэтан, этанол, циклогексан, и 2-фторэтанол, в определенных концентрациях вводили в реактор, где протекали две параллельные реакции:



Кинетику реакций ТХУК с атомами фтора изучали в серии четырех экспериментов, в которых измеряли отношение k_1/k_{ref} для конкурирующих реакций F-атомов с 1,1,1-трихлорэтаном, этанолом, циклогексаном, и 2-фторэтанолом.



Константы скорости реакций атомов фтора с этими конкурирующими соединениями известны [7–10]. Для контроля концентрации ТХУК и реагенто-конкурентов необходимо определить линии масс-спектра, подходящие для их идентификации.

Эксперименты проводились с использованием проточного реактора низкого давления, соединенного с масс-спектрометром. Отбор проб реагентов и продуктов реакций производился в виде молекулярного пучка. Это позволяло отстроиться от фоновых молекул в ионном источнике.

Цилиндрический реактор 3 из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2,3 см. Через реактор протекал регулируемый поток газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора. Инжектор 1 диаметром 1,7 см расположен по оси реактора. Через него подавалась газовая смесь ТХУК и конкурирующего реагента. Скорость потока газа в реакторе составляла 2,7 м/с, а общее давление

в реакторе $\sim 1,0$ мбар. Атомы фтора генерировались в высокочастотном разряде 2, через который пропускалась смесь F_2 с He (He 99%). Концентрацию веществ в зоне реакции оценивали по измерению потока газовых смесей. Степень диссоциации фтора составила 97%. Отбор проб из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществлялся в виде модулированного молекулярного пучка. ТХУК и конкурирующий реагент в смеси с избытком газа-носителя гелия поступали в проточный реактор через центральную трубу, где одновременно протекали две реакции.

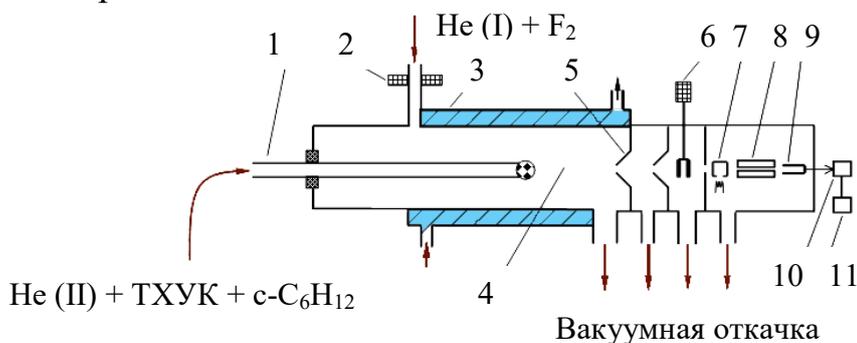


Рис. 2. Проточный реактор с масс-спектрометром. 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – рубашка с теплоносителем, 4 – зона реакции, 5 – входной конус, 6 – модулятор, 7 – источник ионов, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

Fig. 2. Flow reactor with mass spectrometer. 1 – injector, 2 – high-frequency discharge, 3 – jacket with coolant, 4 – reaction zone, 5 – inlet cone, 6 – modulator, 7 – ion source, 8 – mass spectrometer, 9 – electron multiplier, 10 and 11 – system registration of ion current.

По изменению в реакции концентраций обоих веществ определяли соотношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_{ref}) по уравнению I:

$$\ln([ТХУК]_0/[ТХУК]) / \ln([REF]_0/[REF]) = k_1/k_{ref} , \quad (I)$$

где $[ТХУК]_0$, $[REF]_0$ и $[ТХУК]$, $[REF]$ – концентрации трихлоруксусной кислоты и реагента конкурирующей реакции до введения в реакционную смесь атомарного фтора и после его подачи.

На рисунке 3 представлены масс-спектры ТХУК, 1,1,1-трихлорэтана, этанола, циклогексана, и 2-фторэтанола. Можно видеть, что наиболее интенсивные линии масс-спектров не перекрываются.

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов в вакуум

В методе водный раствор монохлоруксусной кислоты подаётся в высоковакуумную область масс-спектрографа через капилляр, на который подан высокий потенциал. Ионы эмитируются из раствора и направляются на масс-спектральный анализ. На рисунке 4 показана схема электрораспыления анионов МХУК из капилляра.

Ионы эмитируются двумя способами: 1 – полевым испарением и 2 – электрораспылением. Оба вида эмиссии происходят из вершин множества жидких «иглочек», вытягивающихся в направлении электрического поля из заряженного слоя на поверхности раствора на выходном конце капилляра.

АТМОСФЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТОКСИЧНЫХ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ И
МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТ

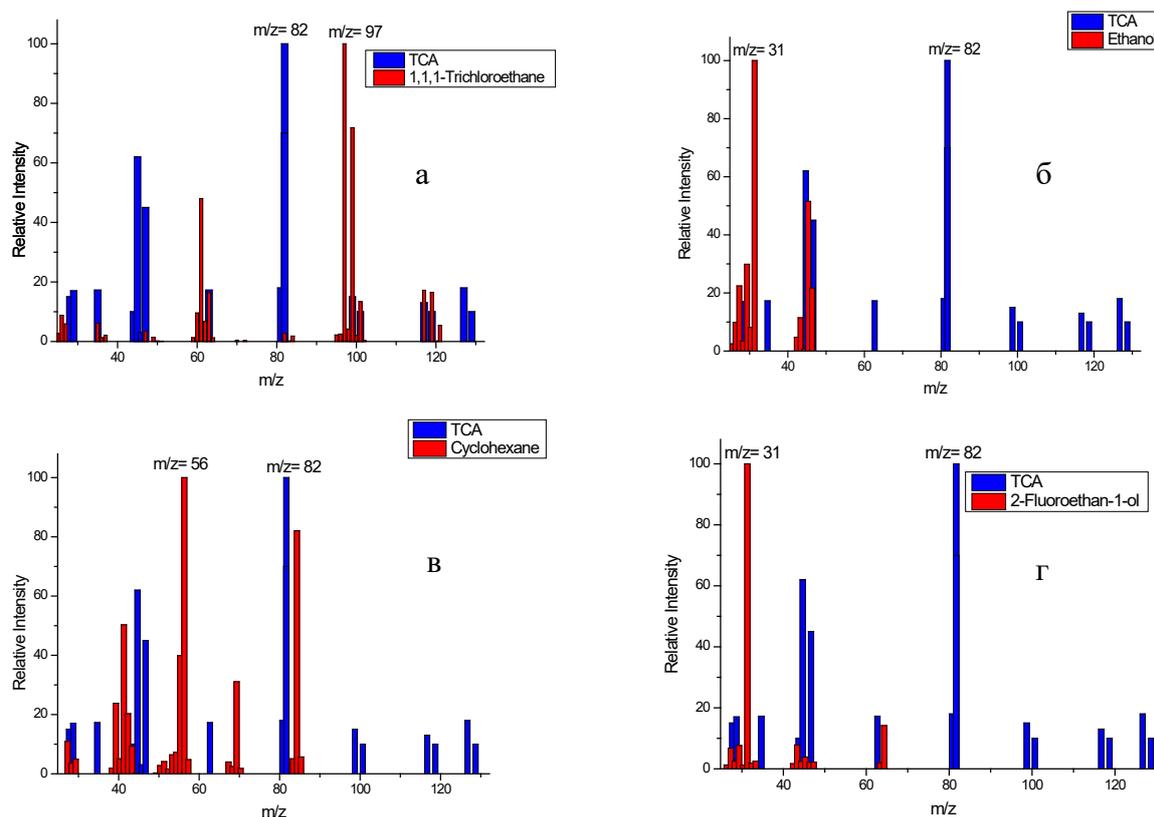


Рис. 3. Масс-спектры электронного удара ТХУК, 1,1,1-трихлорэтана (а), этанола (б), циклогексана (в), и 2-фторэтанола(г) [11].

Fig. 3. Mass spectra of electron impact of TCA, 1,1,1-trichloroethane, ethanol, cyclohexane, and 2-fluoroethanol [11].

Полевое испарение ионов устойчиво и стабильно. При электрораспылении кончик «иглолки» периодически «взрывается», поэтому ионы при «взрыве» имеют дополнительную скорость из-за этого в масс-спектрографе с двойной фокусировкой ионы одной массы, но образованные испарением 1 и 2 практически не перекрываются. Подчеркнем, что при полевом испарении это ионы с поверхности раствора, а при электрораспылении – ионы из объема раствора.

К масс-спектрографу

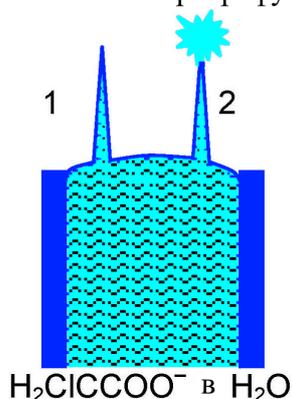


Рис. 4. Схема электрораспыления анионов МХУК из капилляра.

Fig. 4. Scheme of electro-spray of monochloroacetic acid anions from a capillary.

Экспериментальная установка была описана в [12] и модернизирована для ввода токсической монохлоруксусной кислоты. На рисунке 5 показана схема ввода раствора кислоты в вакуум. Анализируемый раствор из пробирки 3 подаётся в высоковакуумную область масс-спектрографа через капилляр 6 под потенциалом 10 кВ. Эмитированные из раствора ионы направляются на масс-спектральный анализ 9. Для регистрации масс-спектров используется масс-спектрограф ЭМАЛ-2. Эмиссия ионов происходит импульсами, поэтому регистрация ионного тока осуществляется на фотопластинку.

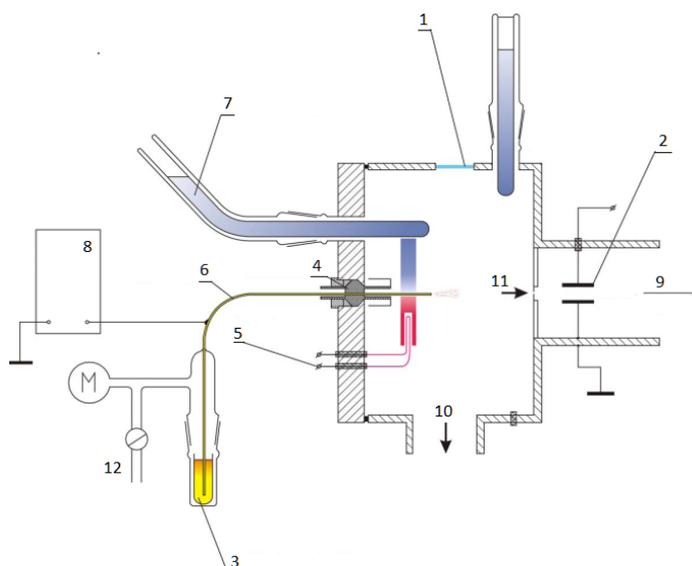


Рис. 5. Ввод раствора кислоты в вакуум. 1 – смотровое окно, 2 – конденсатор, 3 – пробирка с раствором, 4 – изолятор, 5 – подогреватель 6 – капилляр, 7 – ловушка с жидким азотом, 8 – блок питания, 9 – в масс-спектрограф, 10 – откачка, 11 – диафрагма МС, 12 – регулировка подачи раствора.

Fig. 5. Introduction of acid solution into vacuum. 1 – window, 2 – condenser, 3 – test tube with solution, 4 – insulator, 5 – heater, 6 – capillary, 7 – trap with liquid nitrogen, 8 – power supply, 9 – into the mass spectrograph, 10 – pumping out, 11 – diaphragm MS, 12 – adjustment of the solution supply.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции в газовой фазе. Кинетика реакции атомов фтора с ТХУК экспериментально исследована при комнатной температуре $T = 293$ К. Для определения константы скорости реакции применялся метод конкурирующих реакций.

Результат измерений глубины конверсии ТХУК по отношению к глубине конверсии: с 1,1,1-трихлорэтаном (А), с этанолом (Б), с циклогексаном (С), и с 2-фторэтанолом (Д), показаны на рисунке 6. Полученная константа скорости реакции составила:

$$k_1 = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Это среднее значение, определенное относительным методом с использованием четырех эталонных реакций атомов F: с 1,1,1-трихлорэтаном, этанолом,

циклогексаном и 2-фторэтанолом, для которых отношения констант скоростей $k_1/k_{\text{ref}} = 7,4 \pm 1,2$, $0,24 \pm 0,02$, $0,28 \pm 0,02$ и $0,34 \pm 0,04$.

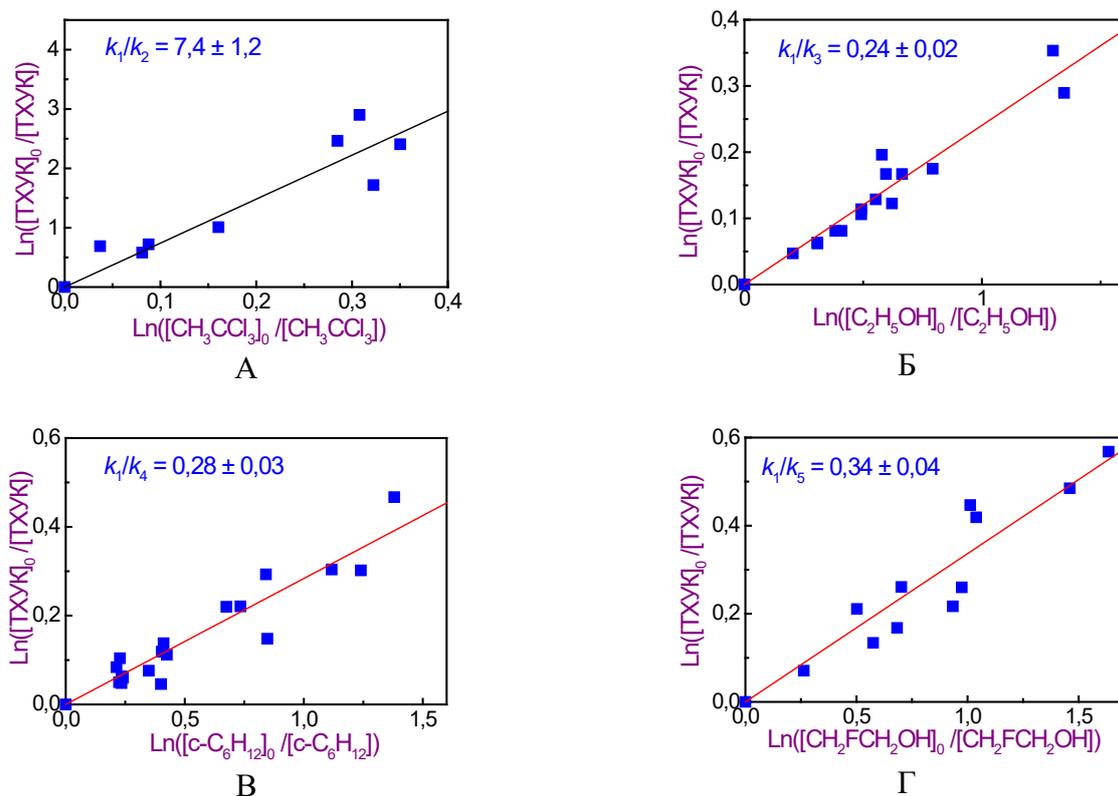
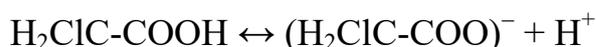


Рис. 6. График относительной скорости реакции атомов F с ТХУК с использованием в качестве реагентов сравнения 1,1,1-трихлорэтана (А), этанола (Б), циклогексана (В) и 2-фторэтанола (Г).

Fig. 6. Plot of the relative rate of the reaction of F atoms with TCA using 1,1,1-trichloroethane (A), ethanol (B), cyclohexane (C) and 2-fluoroethanol (D) as reference reagents.

Процессы в воде. Монохлоруксусная кислота при растворении в воде диссоциирует на анионы кислотного остатка (КО) и ионы водорода.



Затем следует гидратация ионов:



Был зарегистрирован масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты с концентрацией 0,001 моль/литр при 20°C. На рисунке 7 показана обработка полученных результатов. Для этого из масс-спектра были выбраны ионы, состоящие из аниона кислоты и молекул воды. На графике показана зависимость ионного тока от количества молекул воды в нем. Видны максимумы ионного тока между дважды и трижды гидратированными ионами. На рис. верхняя кривая содержит ионы с изотопом хлора ^{35}Cl , нижняя кривая с изотопом ^{37}Cl .

Это можно объяснить тем, что гидратные оболочки ионов состоят из двух структур. В первой оболочке ионы кислотного остатка сильно связаны с

молекулами воды. Во второй эта связь слабая. При эмиссии этих ионов из раствора первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается.

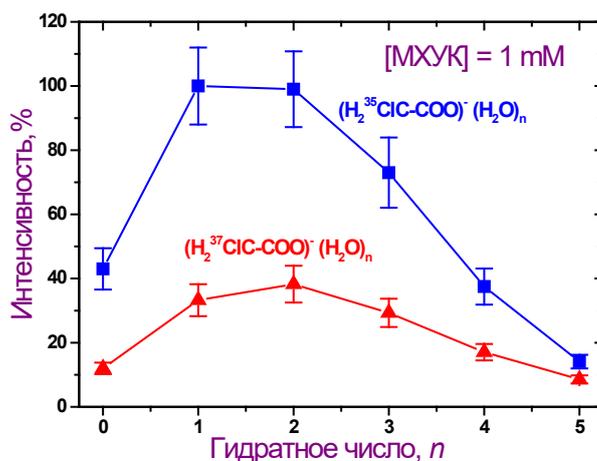


Рис. 7. Распределение ионов кислотного остатка по степени гидратации. МХУК (0,001 моль/л) верхняя кривая – кислотный остаток с изотопом ^{35}Cl , нижняя – кислотный остаток с изотопом ^{37}Cl .

Fig. 7. Distribution of ions of the acid residue according to the degree of hydration. MCC (0.001 mol/l) the upper curve is the acid residue with the isotope ^{35}Cl , the lower curve is the acid residue with the isotope ^{37}Cl .

На рисунке 8 представлена фотография общего вида экспериментальной установки для изучения распыления электролитов в вакуум под действием сильного электрического поля.

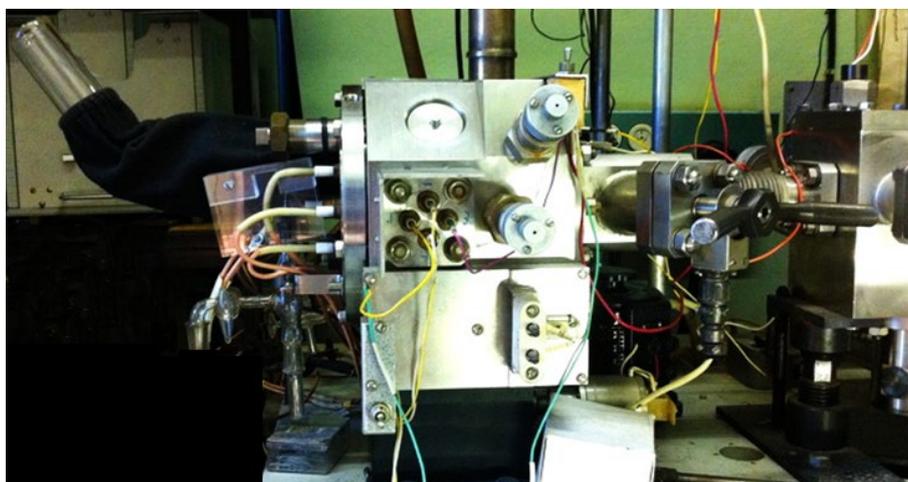


Рис. 8. Общий вид экспериментальной установки для изучения распыления электролитов в вакуум под действием сильного электрического поля.

Fig. 8. General view of the experimental setup for studying the spraying of electrolytes into vacuum under the action of a strong electric field. The electrolyte injection system into vacuum.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Масс-спектрометрическим методом изучена кинетика реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой методом конкурирующих реакций при $T = 293$ К. В качестве конкурирующих реакций были использованы четыре

реакции атомов фтора: с трихлорэтаном, этиловым спиртом, циклогексаном и 2-фторэтанолом. Рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой, $k(293\text{ K}) = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Результаты не находятся в противоречии с данными, полученными для аналогичных реакций хлоруксусных кислот с атомами фтора [13–15].

2. Масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты был получен электрораспылением в вакуум. Показано, что отрицательные ионы состоят из аниона кислотного остатка и гидратной оболочки, которая состоит из двух структур. В первой – ионы кислотного остатка сильно связаны с молекулами воды, во второй эта связь слабая. При эмиссии этих ионов из раствора первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (регистрационные номера тем №122040500060-4 и АААА-А21-121011990019-4) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-05-50076 (МИКРОМИР).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-05-50076 (MICROMIR) and within the framework of the state task of Russia (№122040500060-4 and АААА-А21-121011990019-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lewis T.E., Wolfinger T.F., Barta M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.*, 30, 1119–1150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>
2. Hoekstra E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355–369. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3)
3. Weissflog L., Krueger G., Elansky N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1)
4. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. (1997). Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521–1011.
5. Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P., Wallington T.J., et al. (2004). Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*, 108, 615–620. <https://doi.org/10.1021/jp036343b>
6. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В., Хоерман К-Х., Хольд М. (2001). Атмосферные реакции 2,2,2-трифторэтанола. *Доклады РАН*, 381(4), 509–514.
7. Platz J., Nielsen O.J., Sehested J., Wallington T.J. (1995). Atmospheric chemistry of 1,1,1-trichloroethane: uv spectra and self-reaction kinetics of CCl_3CH_2 and $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals,

- kinetics of the reactions of the $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radical with NO and NO_2 , and the fate of the alkoxy radical $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 99(17), 6570–6579.
8. Khatoon T., Edelbuttel-Einhaus J., Hoyermann K., Wagner H. Gg. (1989). Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93, 626–632. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930521>
 9. Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L., Gregg D.W., Creighton J. R. (1973). Relative performance of a variety of NF_3 + hydrogen-donor transverse-discharge HF chemical-laser systems. *IEEE J. Quantum Electron.*, 9, 879–889. <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
 10. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В., Хоерман К-Х, Хольд М. (2006). Кинетика и механизм атмосферных реакций частично фторированных спиртов. *Кинетика и катализ*, 47(6), 859–870.
 11. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>
 12. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д., Морозов И.И., Савилов С.В. (2021). Общность процессов гидратации хлоруксусных кислот. *Химическая физика*, 40(3), 17–22. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120171>
 13. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В., Савилов С.В., Морозов И.И., Лунин В.В. (2020). Масс-спектрометрическое исследование реакции атомов фтора с бензолом. *Журнал физической химии*, 94(10), 1484–1489.
 14. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. (2014). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid. *J. Phys. Chem. A*, 118, 4013–4018. <https://doi.org/10.1021/jp5029382>
 15. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Savelieva E.S., Morozov I.I. (2011). Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with trifluoroacetic acid. *Chem. Phys. Lett.*, 512, 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.023>

References:

1. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.*, 30, 1119–1150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>
2. Hoekstra, E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355–369. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3)
3. Weissflog, L., Krueger, G., Elansky, N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1)
4. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A. et al. (1997). Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521–1011.
5. Hurley, M.D., Sulbaek, Andersen M.P., Wflington, T.J., et al. (2004). Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*, 108, 615–620.
6. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W. et al. (2001). Atmospheric reactions of 2,2,2-trifluoroethanol. *Doklady RAN*, 381, 293–297. <https://doi.org/10.1023/A:1013274429311>
7. Platz, J., Nielsen, O.J., Sehested, J., Wallington, T.J. (1995). Atmospheric chemistry of 1,1,1-trichloroethane: uv spectra and self-reaction kinetics of CCl_3CH_2 and $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals, kinetics of the reactions of the $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radical with NO and NO_2 , and the fate of the alkoxy radical $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 99(17), 6570–6579.
8. Khatoon, T., Edelbuttel-Einhaus, J., Hoyermann, K., Wagner, H. Gg. (1989). Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93, 626–632. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930521>
9. Pearson, R.K., Cowles, J.O., Hermann, G.L., Gregg, D.W., Creighton, J. R. (1973). Relative performance of a variety of NF_3 + hydrogen-donor transverse-discharge HF chemical-laser systems. *IEEE J. Quantum Electron.*, 9, 879–889.

10. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W., Hoyer mann, K.H., Hold, M. (2006). Kinetics and mechanism of atmospheric reactions of partially fluorinated alcohols. *Kinet. Catal.* **47**(6), 834–845. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>
11. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>
12. Vasiliev, E.S., Karpov, G.V., Volkov, N.D., et al. (2021). Common processes of the hydration of chloroacetic acids. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**(2), 228–232.
13. Vasiliev, E.S., Volkov, N.D., Karpov, G.V., et al. (2020). Mass Spectrometry Study of the Reaction of Fluorine Atoms with Benzene. *Russ. J. Phys. Chem.*, **94**, 2004–2009. <https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
14. Vasiliev, E.S., Knyazev, V.D., Karpov, G.V., Morozov, I.I. (2014). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid. *J. Phys. Chem. A*, **118**, 4013–4018. <https://doi.org/10.1021/jp5029382>
15. Vasiliev, E.S., Knyazev, V.D., Savelieva, E.S., Morozov, I.I. (2011). Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with trifluoroacetic acid. *Chem. Phys. Lett.*, **512**, 172–177. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.023>



Химическая безопасность пищевой продукции

УДК 547.466.64:663.051:614.31

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23013

Методика контроля содержания свободной глутаминовой кислоты в пищевой продукции*Е. И. Полянских¹✉, Т. А. Федорова¹, Л. Л. Бельшева¹, Н. В. Цемборевич¹*

¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь, e-mail: alena.ip@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.; после доработки: 23.09.2022 г.; принята в печать: 27.09.2022 г.

Аннотация – Разработана и валидирована методика определения свободной, не связанной в белке глутаминовой кислоты (ГК) в различных группах пищевой продукции. Методика характеризуется простотой, надежностью, высокой чувствительностью, прошла метрологическую аттестацию и может быть применима в аккредитованных лабораториях РБ. Процедура основана на экстракции свободной, не связанной в белке ГК из пищевой продукции раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм³, центрифугировании, проведении реакции дериватизации ГК и количественном определении дериватизата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием. Хроматографическое определение ГК осуществлялось на обращенно-фазной колонке C18 (Eclips Plus C18, 100 мм x 4,6 мм, 3,5 мкм) в режиме градиентного элюирования. Использовали подвижную фазу состава: А – фосфатно-боратный буферный раствор с рН 8,2, В – метанол : ацетонитрил : дистиллированная вода (45:45:10 об.%). Диапазон количественного определения ГК составил 0,25–100 г/кг. Максимальная расширенная неопределенность полученных результатов не превысила 26,3%.

Ключевые слова: глутаминовая кислота, ВЭЖХ, определение, экстракция, дериватизация, пищевая продукция.

Chemical safety of food products

UDC 547.466.64:663.051:614.31

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23013

Control Procedure For Free Glutamic acid Content In Food Products*Alena I. Palianskikh¹✉, Tatsiana A. Fiodarava¹, Ludmila L. Belyshava¹, and Natalia V. Tsemborevitch¹*

¹Republican Unitary Enterprise “Scientific Practical Center of Hygiene”, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: alena.ip@mail.ru

Received June 27, 2022; Revised: September 23, 2022; Accepted: September 27, 2022

Abstract – A method for the determination of free, non-protein-bound glutamic acid (GA) in various groups of food products has been developed. The technique is characterized by simplicity,

reliability, high sensitivity and can be applicable in accredited laboratories. The procedure is based on the extraction of free, non-protein-bound GA from food products with a solution of hydrochloric acid with a concentration of 0.02 mol/dm^3 , centrifugation, GA derivatization reaction and quantitative determination of its derivatizate by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. Chromatographic determination of GA was carried out on a reverse-phase C18 column (Eclips Plus C18, 100 mm x 4.6 mm, $3.5 \mu\text{m}$) in the gradient elution mode. The mobile phase of the composition was used: A – phosphate-borate buffer solution with $\text{pH}=8.2$, B – methanol:acetonitrile:distilled water (45:45:10 vol%). The range of quantitative determination of GA was 250-100000 mg/kg. The maximum expanded uncertainty of the obtained results did not exceed 26.3%.

Keywords: glutamic acid, HPLC, determination procedure, extraction, derivatization, food products

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в пищевой промышленности широко применяются усилители вкуса и аромата. Данные пищевые добавки призваны влиять на вкусовые рецепторы человека. Многие из них не только усиливают вкус продукта, но и влияют на его запах. Усилители вкуса и аромата применяют при производстве мясо- и рыбопродуктов, продуктов переработки овощей, грибов, соусов, кетчупов, продуктов быстрого приготовления, бульонных кубиков, вкусо-ароматических смесей для обсыпки чипсов, орехов, кондитерских изделий. Одним из самых распространённых усилителей вкуса и аромата, применяемых в пищевой промышленности, является глутаминовая кислота (ГК) (Е 620) и ее соли (Е 621-Е 625). Однако чрезмерное потребление продукции с данными добавками может негативно сказаться на здоровье человека, вызвать головную боль, повысить артериальное давление и уровень инсулина [1].

Содержание ГК и ее солей в пищевой продукции регулируется требованиями технического регламента Евразийского экономического союза ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» [2], который устанавливает предельное содержание добавок Е 620–Е 625 в пищевых продуктах на уровне 10 г/кг (в пересчете на глутаминовую кислоту).

Все выше изложенное обуславливает необходимость проведения контроля содержания свободной ГК в пищевой продукции, произведенной не только на территории Республики Беларусь, а также государств-членов ЕАЭС. Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из основных методов исследования, применяемым при анализе ГК в пищевой продукции [3–8], и лежит в основе ряда аттестованных методик. Однако методики, действующие на территории государств-членов ЕАЭС, обычно включают в себя исследование содержания общей ГК (связанной в белке и свободной). Кроме того, имеющиеся методики по определению свободной ГК не охватывают весь спектр производимой пищевой продукции [4, 6-7]. В связи с этим целью данной работы явилась разработка методики, позволяющей быстро, с высокой надежностью и достоверностью определять свободную ГК во всех видах пищевой продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, материалы, оборудование

В качестве стандартного образца использовали L-(+)-глутаминовую кислоту ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich).

Использовали ацетонитрил для ВЭЖХ (Fisher Chemical), метанол для ВЭЖХ (Acros Organics), кислоту соляную (х.ч), натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (х.ч.), тетраборат натрия (х.ч), азид натрия (х.ч), кислоту борную (х.ч), натрия гидроокись (х.ч), 3-меркаптопропионовую кислоту ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich), ортофталевый альдегид (Glentham Life Sciences). Условия хроматографирования оптимизировали на колонке Eclipse Plus C18 длиной 100 мм, внутренним диаметром 4,6 мм и с зернением сорбента 3,5 мкм (Agilent Technologies, Германия). Использовали ультразвуковую баню Sonorex super RK 103H (Bandbelin, Германия), центрифугу охлаждаемую 3-18K (Sigma, Германия), иономер (рН-метр) с диапазоном измерения от 0,00 до 14,00 (Thermo, Польша). Количественное определение ГК проводили с помощью жидкостного хроматографа, оснащенного диодно-матричным и флуоресцентным детекторами Agilent 1260 (Agilent Technologies, США-Германия).

Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы ГК массовыми концентрациями 15,0; 30,0; 45,0; 60,0 мкг/см³ готовили из основного стандартного раствора ГК концентрацией 1,0 мг/см³, полученного в результате растворения навески ГК в растворе соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³.

Градуировочный раствор ГК массовой концентрацией 5,0 мкг/см³ готовили из стандартного раствора ГК концентрацией 100 мкг/см³, полученный путем разбавления основного стандартного раствора ГК концентрацией 1,0 мг/см³.

Приготовление боратного буферного раствора

В стакан вместимостью 250 см³ помещали 100 см³ 2% раствора борной кислоты и приблизительно 60 см³ 2% раствора гидроксида натрия, устанавливали рН=10,2 при помощи 2% раствора гидроксида натрия.

Приготовление раствора дериватирующего реагента

В центрифужную пробирку вместимостью 50 см³ помещали ($0,200 \pm 0,003$) г орто-фталеевого альдегида, добавляли 20 см³ боратного буферного раствора и 0,2 см³ 3-меркаптопропионовой кислоты, затем помещали пробирку на электровстряхиватель на 60 мин.

Приготовление дериватизированных градуировочных растворов ГК

В мерную колбу вместимостью 10 см³ помещали 1 см³ боратного буферного раствора с рН10,2, 0,5 см³ градуировочного раствора ГК, 0,3 см³ раствора дериватирующего реагента, содержимое перемешивали. Затем в колбу приливали 1 см³ раствора HCl молярной концентрации 0,1 моль/дм³, доводили объем дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивали.

Условия хроматографирования

Идентификацию ГК проводили по времени удерживания при длине волны экстинкции 340 нм и длине волны эмиссии 450 нм.

Условия градиентного элюирования ГК представлены в таблице 1.

Подвижная фаза А: фосфатно-боратный буферный раствор с рН8,2: 0,14% раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного и 0,38% раствор натрия тетраборнокислого.

Подвижная фаза Б: метанол : ацетонитрил : вода (45:45:10 об.%).

Таблица 1. Условия градиентного элюирования глутаминовой кислоты, скорость подачи подвижной фазы (ПФ) – 0,8 мл/мин

Table 1. Gradient elution conditions for glutamic acid, mobile phase feed rate (MP) – 0.8 ml/min

Время анализа, мин	Состав подвижной фазы, об. %	
	Подвижная фаза А	Подвижная фаза Б
0	98	2
0,5	98	2
13,0	40	60
14,0	0	100
15,0	98	2
20,0	98	2

Хроматограмма стандартного раствора ГК представлена на рисунке 1.

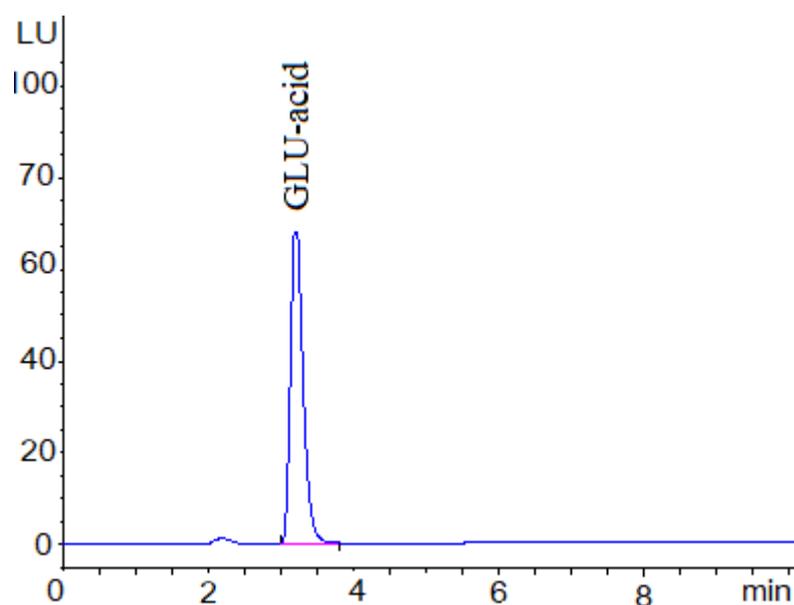


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора глутаминовой кислоты концентрацией 45,0 мкг/см³.

Fig. 1. Chromatogram of a standard solution of glutamic acid with concentration of 45.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Подготовка анализируемых образцов

Экстракция ГК из пищевой продукции (хлебобулочные, плодоовощные, мясные, рыбные продукты, специи) с массовой долей жира менее 40%

От 0,5 до 2,0 г пробы помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляли 50 см³ раствора HCl молярной концентрацией 0,02 моль/дм³, интенсивно встряхивали и помещали в ультразвуковую баню при температуре от 20 до 25°C на 10 мин (экстракции ГК из пищевой продукции с массовой долей жира более 20% проводится в ультразвуковой бане при температуре от 50 до 60°C в течение 10 мин, при этом колбу с пробой периодически интенсивно встряхивают (от 3 до 4 раз в течение 10 мин). Затем содержимое колбы доводили раствором HCl молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ до метки на колбе и перемешивали. 10 см³ экстракта переносили в центрифужную пробирку вместимостью 15 см³ и центрифугировали при частоте вращения 10000 об/мин при температуре от 5°C до 10°C в течение 10 мин. При необходимости, верхний липидный слой центрифугата отбрасывали. Далее проводили дериватизацию ГК, содержащейся в экстракте, согласно процедуре, описанной при приготовлении градуировочных растворов. В данном случае вместо 0,5 см³ градуировочного раствора ГК используется 0,5 см³ экстракта.

Экстракция ГК из пищевой продукции с массовой долей жира более 40%

Отбирали среднюю пробу массой от 0,5 до 2,0 г, помещали в центрифужную пробирку вместимостью 50 см³, добавляли 30 см³ раствора HCl молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ и 10 см³ гексана, встряхивали в течение 5 мин. Далее содержимое пробирки отстаивалось в течение 10 мин для достижения межфазного равновесия. При необходимости (отсутствие четкой межфазной границы, образование эмульсии) пробу центрифугировали при частоте вращения 10000 об/мин в течение 5 мин. Гексановую фракцию отбрасывали, водный слой количественно с помощью раствора HCl молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³ доводили объем раствором HCl молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ до метки и перемешивали. 10 см³ экстракта переносили в центрифужную пробирку вместимостью 15 см³ и центрифугировали при частоте вращения 10000 об/мин при температуре от 5°C до 10°C в течение 10 мин. При необходимости верхний липидный слой центрифугата отбрасывали. Далее проводили дериватизацию ГК, содержащейся в экстракте, согласно процедуре, описанной при приготовлении градуировочных растворов. В данном случае вместо 0,5 см³ градуировочного раствора ГК используется 0,5 см³ экстракта.

Расчет содержания ГК в анализируемых образцах

Массовую долю L-(+)-глутаминовой кислоты X , мг/кг, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{m} K, \quad (1)$$

где C – массовая концентрация L-(+)-глутаминовой кислоты, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

m – масса навески, г;

V – объем разведения, см³;

K – коэффициент разбавления.

Если площадь хроматографического пика L-(+)-глутаминовой кислоты в анализируемой пробе находится в диапазоне градуировочного графика, то $K=1$.

Если площадь хроматографического пика L-(+)-глутаминовой кислоты в анализируемой пробе превышает верхнюю точку градуировочного графика, то необходимо провести разбавление анализируемой пробы. Коэффициент разбавления в данном случае вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_2}{V_1}, \quad (2)$$

где V_1 – аликвота раствора пробы, взятая для разбавления, см³;

V_2 – объем пробы после разбавления, см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий ВЭЖХ определения ГК

Обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ с фотометрическим или флуоресцентным детектированием является наиболее экспрессным и доступным при анализе аминокислот.

Так как в большинстве молекул аминокислот, в том числе и ГК отсутствуют хромофорные группы (рис. 2), они, как правило, слабо поглощают ультрафиолетовый (УФ) и видимый свет, не обладают собственной флуоресценцией, соответственно чувствительность их определения с помощью спектрофотометрических и флуориметрических детекторов невысока. Для достижения удовлетворительного разделения и детектирования аминокислоты, как правило, переводят в гидрофобные соединения, поглощающие электромагнитное излучение, либо в сильно флуоресцирующие производные, то есть проводят предколоночную или постколоночную дериватизацию [3–14].

В качестве реагентов для дериватизации применяют диметиламиноазобензосульфони́л хлорид (ДАБС) [3], фенилизотиоционат [6, 9, 10], ортофталево́ый альдегид с различными нуклеофильными агентами [7, 11–12 и др.

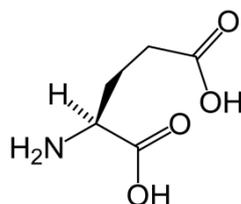


Рис. 2. Структурная формула глутаминовой кислоты.

Fig. 2. Structural formula of glutamic acid.

При этом условия проведения реакции, полнота ее протекания, а также устойчивость продуктов дериватизации могут сильно различаться в зависимости от используемого дериватирующего агента. Соответственно условия разделения полученных производных аминокислот на хроматографической колонке также будут в значительной степени определяться физико-химическими свойствами соединений, участвующих в дериватизации.

Так как основными интерферирующими компонентами пробы пищевой продукции при определении ГК являются аминокислоты, то в данной работе было изучено разделение смеси 17 аминокислот на обращеннофазных хроматографических колонках при использовании разных дериватирующих реагентов: диметиламиноазобензолсульфонил хлорида (ДАБС) и ортофталевого альдегида (ОФА). Схемы протекания реакций дериватизации представлены на рисунках 3 и 4 соответственно. Для детекции аминокислот использовали диодноматричный детектор.

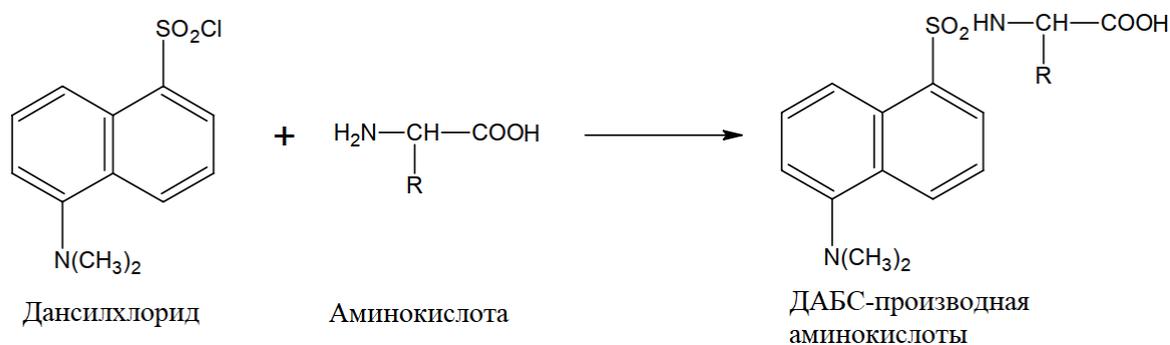


Рис. 3. Схема реакции дериватизации аминокислот дансилхлоридом (ДАБС).

Fig. 3. Scheme of the derivatization reaction of amino acids with DABS reagent.

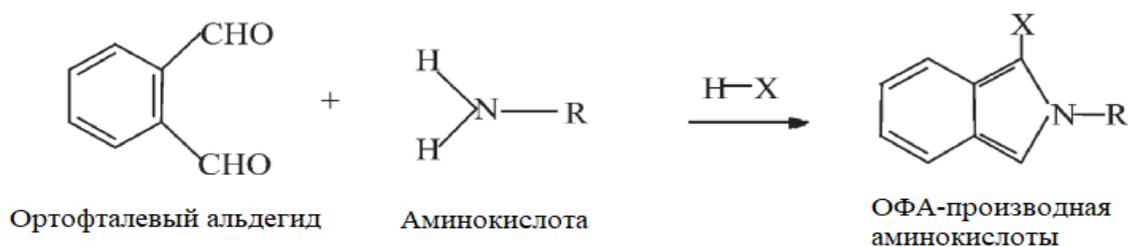


Рис. 4. Схема реакция дериватизации аминокислот с ортофталевым альдегидом (ОФА) в присутствии различных нуклеофильных реагентов.

Fig. 4. Scheme of the derivatization reaction of amino acids with orthophthalaldehyde (OFA) in the presence of various nucleophilic reagents.

Условия проведения реакции дериватизации стандартной смеси аминокислот с помощью ДАБС-реагента и условия ВЭЖХ анализа полученных производных аналогичны условиям, описанным в методике [3]. Реакция дериватизации протекает при 70°C в течение 12 мин. Разделение проводили на хроматографической колонке HyperClone ODS (C18) (250 мм x 4 мм x 5 мкм) в градиентном режиме подачи подвижной фазы, длина волны поглощения 436

нм. Хроматограмма стандартной смеси 17 аминокислот концентрацией 5 нмоль/см³ на рисунке 5.

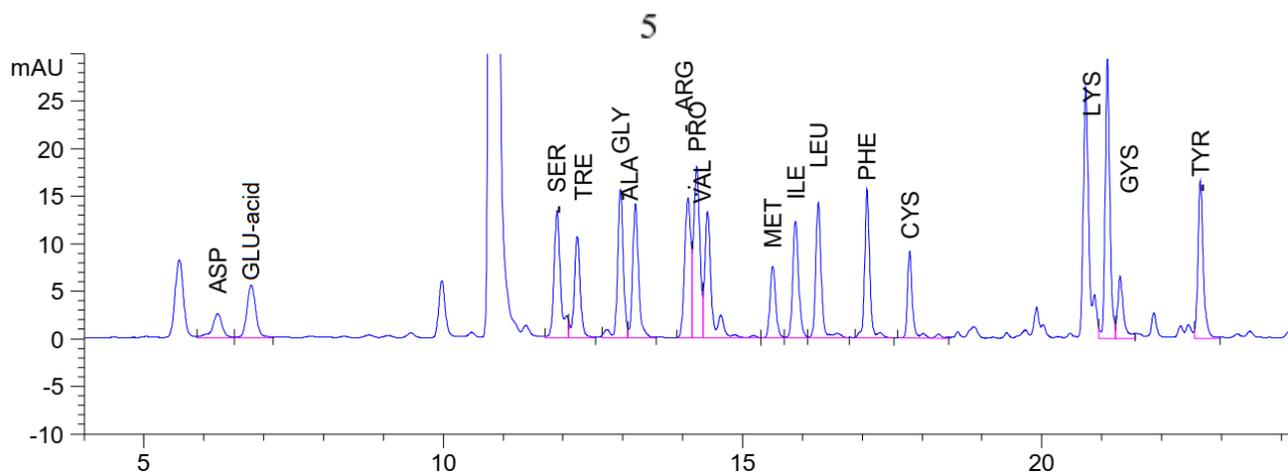


Рис. 5. Хроматограмма стандартного раствора смеси 17 аминокислот концентрацией 5 нмоль/см³.

Fig. 5. Chromatogram of a standard solution of a mixture of 17 aminoacids with concentration of 5 nmol/cm³.

Из хроматограммы видно, что ДАБС-производное глутаминовой кислоты (GLU-acid) выходит из хроматографической колонки на 7 минуте. Пик данного соединения хорошо отделен от пиков ДАБС-производных других аминокислот.

Дериватизацию аминокислот *орто*-фталевым альдегидом в присутствии нуклеофильного агента 3-меркаптопропионовой кислоты проводили согласно методике, описанной в работе [12]. Реакция дериватизации протекает при 25°C, 5 мин. Разделение проводили на хроматографической колонке Agilent Poroshel C18 (100 мм x 4,6 мм x 2,7 мкм) в градиентном режиме подачи подвижной фазы, длина волны поглощения 340 нм.

Как и в первом случае, ОФА-производное глутаминовой кислоты выходит из колонки одним из первых (на 4-ой минуте), пик данного соединения также хорошо отделяется от интерферирующих пиков производных других аминокислот. Поэтому описанные в работах [3] и [12] условия являются подходящими для решения задачи по определению свободной (добавленной) ГК в пищевой продукции.

Следует отметить, что использование ОФА в качестве дериватирующего агента является предпочтительным по сравнению с ДАБС, так как условия протекания реакции более мягкие (T=25°C, 5 мин), что позволяет автоматизировать данный процесс с помощью современных ВЭЖХ систем: проводить реакцию дериватизации в вials непосредственно перед вводом пробы в хроматограф. Анализ становится менее трудоемким и времязатратным. Получаемые ОФА-производные аминокислот являются флуоресцирующими соединениями, что дает возможность использовать флуоресцентный детектор для определения ГК и тем самым увеличить чувствительность методики ее определения, а также уменьшить влияние примесей в пробе путем увеличения кратности ее разбавления. Так как ОФА-

производная глутаминовой кислоты выходит из хроматографической колонки одной из первых, то использование градиентного режима элюирования (постепенное увеличения доли органического компонента подвижной фазы) позволяет быстро очистить колонку от интерферирующих примесей, при этом также наблюдается гашение флуоресценции ОФА-производных других аминокислот, что также способствует повышению селективности методики.

Оптимизация условий пробоподготовки

В зависимости от метода анализа и природы анализируемого пищевого продукта в литературных источниках описаны различные способы подготовки пробы для определения содержания ГК. Пищевые продукты могут содержать значительное количество ГК природного происхождения, как в свободных, так и в связанных формах. Свободные формы ГК выделяют из образцов с помощью экстракции.

В работах [7, 9, 11, 15] для экстракции ГК используются спиртовые, водно-спиртовые растворы и растворы соляной кислоты различной концентрации.

Представляло интерес изучить влияние состава экстрагента на полноту извлечения ГК из пищевой матрицы. Для этого в пробы завтрака сухого на основе картофеля, не содержащие внесенной ГК, была внесена данная добавка в количестве 5 г/кг.

В качестве экстрагентов использовали дистиллированную воду, растворы HCl с концентрацией 6 моль/дм³ и 0,02 моль/дм³, водно-этанольный раствор (соотношение растворителей 1:1). Для дериватизации и количественного определения внесенной ГК использовали ортофталевый альдегид и нуклеофильный агент 3-меркаптопропионовую кислоту.

В результате проведенных исследований было установлено, что состав исследуемых экстрагирующих смесей не оказывает существенного влияния на выделение добавленной ГК из данной пищевой матрицы. Степень извлечения составила 92 – 110% от внесенного количества. При этом наибольшие значения степени извлечения (98 – 110%) установлены при использовании в качестве экстрагентов растворов соляной кислоты. Использование 6 М раствора соляной кислоты приводит к завышению результатов анализа (степень извлечения > 100%). Это объясняется частичным гидролизом белка, в результате чего определяется не только внесенная ГК, но и ГК, высвободившаяся из белка при гидролизе. Поэтому оптимальным экстрагирующим раствором является 0,02 М соляная кислота. Степень извлечения при ее использовании составила 98%.

На рисунке 6 представлена хроматограмма, полученная при анализе завтрака сухого на основе картофеля с использованием данного экстрагента.

Как видно из рисунка 6, пик ГК четкий, хорошо отделен от других пиков, практически отсутствуют пики примесей на хроматограмме, что позволяет проводить количественное определение данной пищевой добавки на регламентируемом уровне.

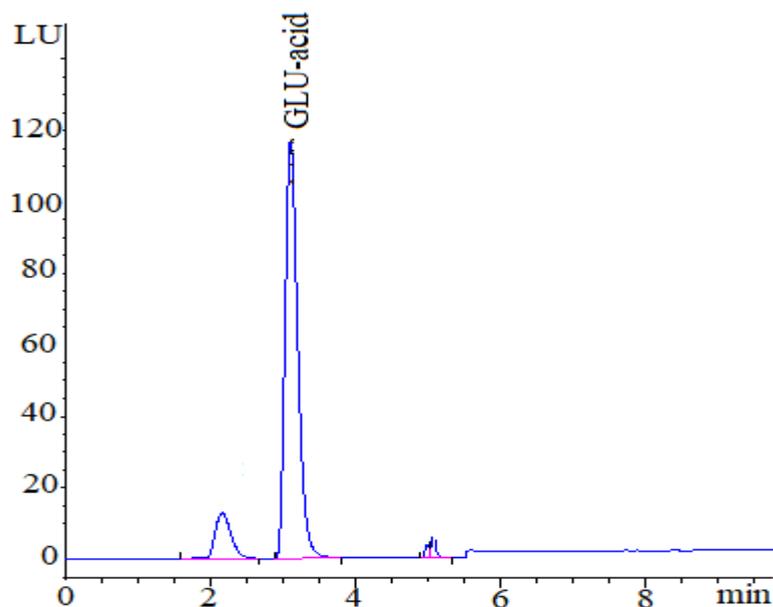


Рис. 6. Хроматограмма завтрака сухого на основе картофеля с содержанием ГК 5 г/кг.

Fig. 6. Chromatogram of dry potato-based breakfast with concentration of GA 5 g/kg.

Валидация методики определения свободной ГК в пищевой продукции

Валидация методики определения свободной глутаминовой кислоты в пищевой продукции проводилась согласно [16–21].

Для установления линейности диапазона измерений строили градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию глутаминовой кислоты в градуировочном растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), а по оси ординат площадь пика (LU·с). Расчет градуировочного графика проводился методом наименьших квадратов. Критерием линейности являлся коэффициент корреляции R^2 , который был не менее 0,99 (рисунок 7).

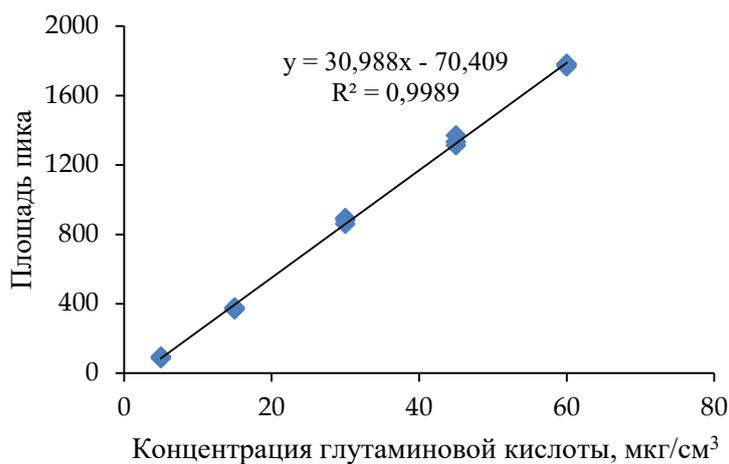


Рис.7. Градуировочный график глутаминовой кислоты в диапазоне концентраций 5–60 $\text{мкг}/\text{см}^3$.

Fig.7. Calibration curve of glutamic acid in the range of concentrations 5 – 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Установленный диапазон определяемых концентраций глутаминовой кислоты составил 0,25 – 100 г/кг продукта. Нижний предел определения найден, исходя из наименьшего значения концентрации градуировочных растворов, величины навески продукта и конечного объема экстракта.

Статистические данные для оценки прецизионности получены по результатам анализа образцов рабочих проб следующих продуктов:

- сухарики ржаные (1 уровень – 500 мг/кг),
- чипсы (2 уровень – 3000 мг/кг),
- специи (6 уровень – 95000 мг/кг),

а также проб с добавками ГК:

- консервы рыбные для детского питания (3 уровень – 5000 мг/кг),
- мясо (свинина) (4 уровень – 6500 мг/кг),
- томатная паста (5 уровень – 75000 мг/кг).

Проведено по 9 определений ($n=2$) для каждого образца, выполненных с двумя изменяющимися факторами: время, оператор. Статистическая обработка полученных результатов, показала, что они достоверны при доверительной вероятности 95%. Значения величины относительного стандартного отклонения повторяемости и относительного доверительного интервала среднего значения не превышала критериев приемлемости – 5%, что свидетельствовало о прецизионности методики в условиях повторяемости. Рассчитанные на основании полученных данных относительные стандартные отклонения повторяемости (s_r), промежуточной прецизионности ($s_{I(ТО)}$) для различных групп продуктов представлены в таблице 2.

Установленные значения s_r и $s_{I(ТО)}$ определены по наибольшим рассчитанным значениям: $s_r=3,1\%$, $s_{I(ТО)}=5,5\%$. Пределы повторяемости r и промежуточной прецизионности $R_{I(ТО)}$ равны соответственно 8,7% и 15,3%.

Таблица 2. Рассчитанные значения m_j , s_{rj} , $s_{I(ТО)j}$ для глутаминовой кислоты

Table 2. Calculated values m_j , s_{rj} , $s_{I(ТО)j}$ for glutamic acid

Уровень, j	p_j	m_j^* , мг/кг	s_{rj} , %	$s_{I(ТО)j}$, %
1	18	529	0,9	1,3
2	18	3028	3,1	4,0
3	18	5006	0,6	2,9
4	18	6504	1,9	5,5
5	18	73827	2,0	4,2
6	18	94671	1,8	2,9

*Среднее значение добавки по уровню

Величину степени извлечения (точность) метода получали как отношение результата измеренного содержания ГК в пробе с добавкой к расчетному количеству ГК в пробе с добавкой в соответствии с экспериментальными данными.

Анализ проб с добавкой ГК показал, что степень извлечения ГК для всех матриц составила не менее 95%.

Относительная стандартная неопределенность измерения свободной ГК в пищевой продукции, согласно разработанной методике, включала:

неопределенность, обусловленную случайными факторами (фактор повторяемости), неопределенность, обусловленную смещением метода (извлечение); неопределенность, обусловленную построением и использованием градуировочной характеристики и неопределенность, обусловленную подготовкой пробы, и составила 26,3% (таблица 3).

Таблица 3. Бюджет неопределенности глутаминовой кислоты в диапазоне концентраций 0,25–100 г/кг

Table 3. Uncertainty budget for glutamic acid over a range of concentrations 0.25–100 г/ kg

Источник неопределенности				Относительная суммарная стандартная неопределенность* $u_c, \%$	Расширенная стандартная неопределенность измерения $U, \%$
Повторяемость результатов измерений $u_{\text{Фрег}}, \%$	Извлечение $u_{\text{(Rec cp)}}, \%$	Построение и использование градуировочной характеристики $u_{\text{гр х}}, \%$	Подготовка пробы $u_{\text{п}}, \%$		
3,89	6,4	10,8	0,11	13,1	26,3

*Относительная суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле:

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

Практическое использование разработанной методики определения свободной ГК в пищевой продукции

Разработанная и валидированная методика применена для контроля содержания свободной ГК в пищевой продукции. Данной методикой проанализированы 146 образцов пищевой продукции, отобранной в торговой сети Республики Беларусь. Вся продукция условно разделена на 5 групп, в зависимости от типа пищевой матрицы.

Практически все проанализированные образцы содержали свободную ГК в количестве от 0,3 г/кг до 5,6 г/кг. Результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты исследований пищевой продукции на содержание ГК

Table 4. Results of studies of food products for the content of GA

Группа пищевой продукции	Количество исследований	Диапазон содержания ГК по группам пищевой продукции, г/кг
Чипсы, сухарики	24	1,0 – 5,0
Продукты быстрого приготовления (лапша, супы, пюре, салаты) в готовом продукте	48	0,6 – 3,3
Мясная продукция (консервы, паштет, колбасные изделия, п/ф замороженные: пельмени, блинчики, котлеты и т.п)	40	0,3 – 2,5
Рыбная продукция (рыба соленая, икра, консервы, п/ф замороженные: палочки, бургеры и т.п)	26	0,5– 4,7
Соусы	8	1,0 – 5,6
Итого	146	

Среднее значение содержания ГК в пределах групп представлена на рисунке 8.

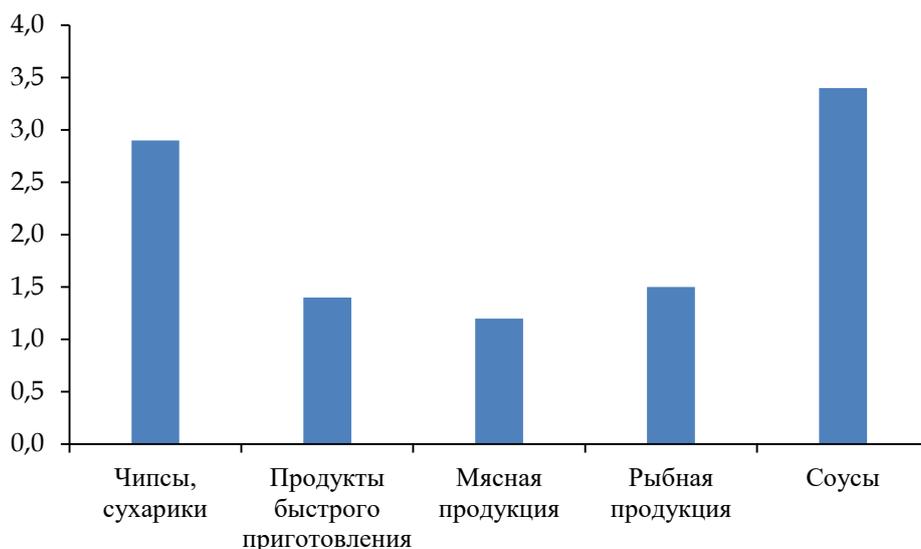


Рис. 8. Среднее значение содержания ГК в группах пищевой продукции, г/кг.

Fig. 8. Average content of glutamic acid in groups of food product, g/kg.

Из рисунка 7 видно, что максимальное количество свободной ГК содержалось в таких продуктах, как чипсы, сухарики и соусы, минимальное количество свободной ГК обнаружено – в мясной и рыбной продукции.

Следует отметить, что содержание свободной ГК во всех исследованных образцах ниже максимально допустимого уровня, установленного в требованиях технического регламента Евразийского экономического союза [1].

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований разработаны оптимальные условия пробоподготовки и хроматографического анализа для количественного определения свободной ГК в пищевой продукции, что позволило разработать и валидировать простую в исполнении методику определения ГК с помощью ВЭЖХ–ФЛД. Диапазон количественного измерения методики составляет 0,25–100 г/кг. Максимальная расширенная неопределенность полученных результатов не превысила 26,3% на нижнем уровне диапазона измерения. Данная методика позволяет с высокой точностью и чувствительностью определять ГК и осуществлять контроль за ее содержанием во всех видах пищевой продукции.

Работа выполнена в рамках ОНТП «Гигиеническая безопасность», задание 02.08 «Разработать и внедрить метод оценки риска здоровью, ассоциированного с содержанием усилителей вкуса и аромата в пищевых продуктах (на примере глутаминовой кислоты и ее солей)»

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the ONTP "Hygienic Safety, task 02.08 "Develop and implement a method for assessing the health risk associated with

the content of flavor and aroma enhancers in food products (for example, glutamic acid and its salts)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

Список литературы:

1. Mortensen A., et al. (2017). Re-evaluation of glutamic acid (E 620), sodium glutamate (E 621), potassium glutamate (E 622), calcium glutamate (E 623), ammonium glutamate (E 624), and magnesium glutamate (E 625) as food additives. *EFSA Journal*, 15(7), 90 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4910>
2. ТР ТС 029/2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. Минск: Госстандарт, 2014. 272 с.
3. МВИ.МН 1363-2000. Метод определения аминокислот в продуктах питания с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Минск: Республиканский научно-практический центр по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания, 2000. 23 с.
4. ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005). Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот. Минск: Госстандарт, 2016. 24 с.
5. ГОСТ 34230-2017. Продукция соковая. Определение свободных аминокислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Минск: Госстандарт, 2019. 20 с.
6. ГОСТ 34448-2018. Мясо и мясные продукты. Метод определения L-(+)-глутаминовой кислоты. Минск: Госстандарт, 2019. 20 с.
7. Руденко А.О., Карцова Л.А., Снарский С.И. (2010). Определение важнейших аминокислот в сложных объектах биологического происхождения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с получением фенилтиогидантоинов аминокислот. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 10(2), 223–230.
8. Tsvetkova D., Pencheva I., Obreshkova D. (2010). Identification and determination of L-glutamic acid and L-arginine by HPLC in food additives. *Acta Pharmaceutica Scientia*, 52(2), 219–228.
9. Степанов К.В., Пирогов А.В., Дикунец М.А., Шпигун О.А. (2005). Получение фенилтиогидантоинов аминокислот для количественного анализа аминокислотного состава белков методом капиллярного электрофореза. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 46(6), 395–399.
10. Чернобровкин М.Г., Кольцова Н.В., Шепелев Б.Н. (2004). Определение аминокислот в препарате «Элтацин». *Фармация*, 53(5), 18–20.
11. Бекетов В.И., Воронина Р.Д., Зоров Н.Б. (2012). Флуориметрическое определение аминокислот и фотохимическая устойчивость продуктов их реакции с ортофталевым альдегидом под воздействием мощного импульсного лазерного излучения. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 53(4), 228–233.
12. Jajic I., Krstovic S., Glamocic D., Jaksic S., Abramovic B. (2013). Validation of an HPLC method for the determination of amino acids in feed. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78 (6), 839–850. <https://doi.org/10.2298/JSC120712144J>
13. Gatte R., Gioia M.G., Pieta A.M. (2002). Phanquenone: a useful fluorescent pre-chromatographic derivatization reagent for liquid chromatographic analyses of aminoacid dosage form. *Analytica Chimica Acta*, 1(2), 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01011-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01011-5)

14. Krishna V.N., et al. (2010). Analysis of monosodium L-Glutamate in food products by High-Performance thin layer chromatography. *Journal Young Pharm*, 2(3), 297–300.
<https://doi.org/10.4103/0975-1483.66795>
15. Afraa A, Mounir A, Zaid A (2013). Colorimetric determination of monosodium glutamate in food samples using L-glutamate oxidase. *Clinical Journal of Applied and Environmental Biology*, 19(6), 1069-1072. <http://dx.doi.org/10.3724/SP.J.1145.2013.01069>
16. СТБ ИСО 5725–2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений в 6 ч. – Ч. 2: Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода определений. Минск: Госстандарт, 2002. 42 с.
17. СТБ ИСО 5725–3–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений в 6 ч. – Ч. 3: Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. Минск: Госстандарт, 2002. 36 с.
18. СТБ ИСО 5725–4–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений в 6 ч. – Ч. 4: Основные методы определения правильности стандартного метода определений. Минск: Госстандарт, 2002. 32 с.
19. СТБ ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. Минск: Госстандарт, 2002. 48 с.
20. ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики выполнения измерений. Основные положения. Москва: Стандартинформ, 2019. 99 с.
21. СТБ ISO 21748-2019 Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценивании неопределенности измерений. Минск: Госстандарт, 2019. 40 с.

References:

1. Mortensen A., et al. (2017). Re-evaluation of glutamic acid (E 620), sodium glutamate (E 621), potassium glutamate (E 622), calcium glutamate (E 623), ammonium glutamate (E 624), and magnesium glutamate (E 625) as food additives. *EFSA Journal*, 15(7), 90.
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4910>
2. TR CU (Technical Regulation) 029/2012. Safety requirements for food additives, flavouring agents and processing aids. Minsk: Gosstandart, 2014. 272 p. (in Russ.).
3. MVI MN 1363-2000. Method of determining amino acids in food by high-performance liquid chromatography. Minsk: Repub. Scientific Practical Center for Expert Assessment of Food Quality and Safety, 2000. 23 p. (in Russ.).
4. GOST (State Standard) 32195-2013 (ISO 13903:2005). Feed, compound feed. Method for determining the content of amino acids. Minsk: Gosstandart, 2016. 24 p. (in Russ.).
5. GOST (State Standard) 34230-2017. Juice products. Determination of free amino acids by high performance liquid chromatography. Minsk: Gosstandart, 2019. 20 p. (in Russ.).
6. GOST (State Standard) 3448-2018. Meat and meat products. Method for determination of L-(+)-glutamic acid. Minsk: Gosstandart, 2019. 20 p. (in Russ.).
7. Rudenko, A.O., Kartsova, L.A., Snarskiy, S.I. (2010). High performance liquid chromatography determination of the major amino acids in complex biological objects using phenylisothiocyanate derivatization. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy = Sorption and chromatography processes*, 10(2), 223–230 (in Russ.).
8. Tsvetkova, D., Pencheva, I., Obreshkova, D. (2010). Identification and determination of L-glutamic acid and L-arginine by HPLC in food identification and determination of L-glutamic acid and L-arginine by HPLC in food additives. *Acta Pharmaceutica Scientia*, 52(2), 219–228.
9. Stepanov, K.V., Pirogov, A.V., Dikunetz, M.A., Shpigun, O.A. (2005). A technique of synthesis of amino acid phenylthiohydantoines for the quantitative protein compositional analysis using

- capillary electrophoresis. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*, 46(6), 395–399 (in Russ.).
10. Chernobrovkin, M.G., Kol'tsova, N.V., Shepelev, B.N. (2004). Determination of amino acids in the drug "Eltacin". *Pharmacy*, 53(5), 18–20 (in Russ.).
 11. Beketov, V.I., Voronina, R.D., Zorov, N.B. (2012). Fluorimetric determination of amino acids and photochemical stability of the products of their reaction with *orto*-phthalic aldehyde under irradiation of a high-power pulsed laser. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*, 53(4), 228–233 (in Russ.).
 12. Jajic, I., Krstovic, S., Glamocic, D., Jaksic, S., Abramovic, B. (2013). Validation of an HPLC method for the determination of amino acids in feed. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(6), 839–850. <https://doi.org/10.2298/JSC120712144J>
 13. Gatte, R., Gioia, M.G, Di Pieta, A. M. (2002). Phanquenone: a useful fluorescent pre-chromatographic derivatization reagent for liquid chromatographic analyses of aminoacid dosage form. *Analytica Chimica Acta. 1*(2), 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01011-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01011-5)
 14. Krishna, V.N., et al. (2010). Analysis of monosodium L-Glutamate in food products by High-Performance thin layer chromatography. *Journal Young Pharm*, 2(3), 297–300. <https://doi.org/10.4103/0975-1483.66795>
 15. Afraa, A, Mounir, A, Zaid, A (2013). Colorimetric determination of monosodium glutamate in food samples using L-glutamate oxidase. *Clinical Journal of Applied and Environmental Biology*, 19(6), 1069–1072. <http://dx.doi.org/10.3724/SP.J.1145.2013.01069>
 16. STB ISO 5725-2-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results in 6 hours - Part 2: The main method for determining the repeatability and reproducibility of the standard method of determination. Minsk: Gosstandart, 2002. 42 p. (in Russ.).
 17. STB ISO 5725-3-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results in 6 hours - Part 3: Intermediate indicators of precision of a standard measurement method. Minsk: Gosstandart, 2002. 36 p. (in Russ.).
 18. STB ISO 5725-4-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results in 6 hours - Part 4: Basic methods for determining the correctness of the standard method of determination. Minsk: Gosstandart, 2019. 32 p. (in Russ.).
 19. STB ISO 5725-6-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Using precision values in practice. Minsk: Gosstandart, 2002. 48 p. (in Russ.).
 20. GOST 8.010-2013 State System for Ensuring the Uniformity of Measurements (GSI). Measurement techniques. Basic provisions. Moscow: Standartinformt, 2019. 20 p. (in Russ.).
 21. STB ISO 21748-2019 Guidelines for the use of estimates of repeatability, reproducibility and correctness in the evaluation of measurement uncertainty. Minsk: Gosstandart, 2019. 40 p. (in Russ.).

Определение корреляции между содержанием 5-гидроксиметилфурфуrolа и пероксида водорода в меде

О. А. Грузнова¹, А. В. Лобанов^{1,2}, А. Б. Сохликов³, Д. В. Грузнов³✉

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии – филиал Федерального государственного бюджетного научного института Федерального научного центра Всероссийского научного института экспериментальной ветеринарии Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: 79164422245@yandex.ru

Поступила в редакцию: 15.09.2022 г., после доработки: 25.10.2022 г., принята в печать: 30.10.2022 г.

Аннотация – В результате анализа образцов натурального пчелиного, термообработанного и искусственного меда была установлена обратная корреляция между токсическим соединением – 5-гидроксиметилфурфуrolом и пероксидом водорода (H_2O_2), детектируемыми хроматографическим и спектрально-иодометрическим методами, соответственно. Показано, что повышение температуры обработки натурального меда приводит к снижению концентрации H_2O_2 и повышению уровня 5-ГМФ. Однако, во всех термообработанных образцах 5-ГМФ не превышал допустимый нормативной документацией предел – 25,0 мг/кг, даже при воздействии 80°C (16,1±0,6 мг/кг). В образцах искусственного меда наблюдалось незначительное содержание H_2O_2 (~0,03 · 10⁻⁴ моль/л) и завышенная концентрация 5-ГМФ (118,8±4,1 мг/кг). Несмотря на то, что корреляционная зависимость между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 не была линейной, снижение концентрации H_2O_2 свидетельствовало как о запрещенном термическом воздействии на мед, так и о факте фальсификации этого продукта.

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфуrol, пероксид водорода, анализ меда, высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрально-иодометрический метод.

Chemical safety of food products

Determination of the correlation between the content of 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen peroxide in honey

Olga A. Gruznova¹, Anton V. Lobanov^{1,2}, Alexey B. Sokhlikov³, and Dmitry V. Gruznov³✉

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

³All-Russian Research Institute for veterinary sanitation, hygiene and ecology – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution Federal Research Center All-Russian Research Institute for Experimental Veterinary Science Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: 79164422245@yandex.ru

Received: September 15, 2022; Revised: October 25, 2022; Accepted: October 30, 2022

Abstract – As result of the analysis of the natural bee, heat-treated and artificial honey samples, the inverse correlation was established between the toxic compound 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen peroxide (H₂O₂), detected by HPLC and spectral iodometric methods, respectively. It has been shown that the increase in natural honey processing temperature leads to the decrease in the concentration of H₂O₂ and the increase of 5-HMF. However, 5-HMF didn't exceed the limit allowed by the regulatory documentation – 25.0 mg/kg, even when exposed to 80°C (16.1±0.6 mg/kg), in all heat-treated samples. The insignificant content of H₂O₂ (~0.03 · 10⁻⁴ mol/L) and the overestimated concentration of 5-HMF (118.8±4.1 mg/kg) were observed in the artificial honey samples. Despite the fact that the correlation between the content of 5-HMF and H₂O₂ wasn't linear, the decrease in the concentration of H₂O₂ indicated both the forbidden temperature effect on the honey and the falsification of this product.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural, hydrogen peroxide, honey analysis, high performance liquid chromatography, spectral iodometric method.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение безопасности пищевой продукции – важнейшая задача, решаемая путем внедрения системы технического регулирования, основными принципами которой являются контроль соответствия органолептических и физико-химических показателей продукции установленным нормативной документацией критериям, а также содержания токсичных соединений в концентрациях, не превышающих предельно допустимые уровни (ПДУ) [1–3].

Однако, известно, что очень часто в процессе производства пищевые продукты подвергаются тепловой обработке, например, при обжаривании, запекании, пастеризации [4, 5]. В продукции с высоким содержанием сахаров в процессе термического воздействия происходит генерация 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), который представляет собой легкоплавкий циклический альдегид, образующийся в результате дегидратации гексоз. Ускорение этого процесса происходит в результате воздействия высоких температур, при значении рН среды менее 7, а также в условиях длительного хранения. Образующийся 5-ГМФ является производным фурфурола, поэтому входит в число соединений, обладающих выраженным нейротоксическим, цитотоксическим, генотоксическим и мутагенным действием [5–8].

В связи с этим, на протяжении долгого времени 5-ГМФ широко используется в качестве индикатора безопасности и качества пищевой продукции во многих странах мира [5–13].

Однако, наряду с негативными свойствами, следует отметить, что 5-ГМФ является ценным химическим сырьем с широкими перспективами использования в ряде отраслей химической промышленности. Понимание процессов деградации 5-ГМФ позволит более эффективно использовать его в качестве основного химического вещества, альтернативного невозобновляемым источникам углеродных реагентов, таких как нефть, природный газ и уголь [14].

Количественное содержание 5-ГМФ определяется и строго регламентируется нормативной документацией при анализе некоторых газированных напитков, соков и соковой продукции, кофе, кондитерских изделий, а также натурального пчелиного меда [5, 10, 11, 13]. Так, например, согласно ГОСТ 19792-2017 «Мед натуральный. Технические условия» предельно допустимая концентрация (ПДК) 5-ГМФ в меде не должна превышать 25,0 мг/кг [15]. Отметим, 5-ГМФ образуется в натуральном пчелином меде при его нагревании, а также при изготовлении фальсификата (искусственного меда) [16, 17].

В России и за рубежом для определения 5-ГМФ в меде применяются качественный и количественные методы. К качественному анализу относят реакцию Селиванова-Фиге, характеризующуюся образованием вишнево-красной окраски исследуемой пробы в результате взаимодействия присутствующего в ней 5-ГМФ с резорцином в кислой среде.

Среди количественных методов выделяют следующие:

- колориметрический метод (по Винклеру), основанный на определении окраски, полученной в результате взаимодействия 5-ГМФ с барбитуровой кислотой и *n*-толуидином;
- спектрофотометрический метод (по Уайту), заключающийся в определении оптической плотности растворов 5-ГМФ в УФ-диапазоне при длине волны $\lambda = 284$ нм;
- и наиболее распространенный метод обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ), при которой содержание 5-ГМФ регистрируется спектрофотометрическим детектором в УФ-области спектра [7, 13, 17, 18].

Следует отметить, что спектрофотометрические и хроматографические методы в различных модификациях являются достаточно универсальными и широко применяются для индикации и идентификации токсичных и опасных веществ при мониторинге множества объектов, например, анализе окружающей среды, строительных материалов, фармацевтических субстанций и т.д. [19–21].

Ранее для исследования меда нами был адаптирован и модифицирован метод, основанный на взаимодействии содержащимся в меде пероксида водорода (H_2O_2) с иодидом калия с выделением молекулярного иода, который, в свою очередь, с избытком иодид-аниона образует комплексный анион I_3^- , регистрируемый методом спектрофотометрии [22, 23]. Данный анализ получил название спектрально-иодометрического метода. Было показано, что при воздействии на пчелиный мед высоких температур наблюдается снижение

концентрации H_2O_2 . Скорость распада H_2O_2 напрямую зависела от температурных режимов термообработки. Кроме того, низкое содержание H_2O_2 отмечалось и в фальсифицированном (искусственном меде) [22, 23].

Цель данной работы – установить корреляцию между содержанием H_2O_2 и 5-ГМФ при различных режимах термообработки меда, а также при анализе искусственного меда. Таким образом, спектрально-иодометрический анализ можно было бы использовать в качестве дополнительного метода контроля качества меда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы

Для проведения данной работы были использованы: 5-ГМФ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, $M = 126,11$ г/моль, $\rho = 1,29$ г/см³) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (Analytical standard, CAS 67-47-0, Sigma-Aldrich, США); ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $M = 41,05$ г/моль, $\rho = 0,78$ г/см³) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (для ВЭЖХ, CAS 75-05-8, PanReac Applichem, Испания); вода (H_2O , $M = 18,01$ г/моль, $\rho = 1,00$ г/см³) с чистотой $\geq 99\%$ (для ВЭЖХ, CAS 7732-18-5, neoFroxx, Германия); калий железистосинеродистый 3-водный ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 422,41$ г/моль) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (ч. по ГОСТ 4207-75, CAS 14459-95-1, ООО «КурскХимПром», РФ); цинк уксуснокислый 2-водный ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 219,50$ г/моль) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (х.ч. по ГОСТ 5823-78, CAS 5970-45-6, ООО «Химреактивснаб», РФ); кислота серная концентрированная (H_2SO_4 , $M = 98,079$ г/моль, $\rho = 1,83$ г/см³) с массовой долей серной кислоты 93,6–95,6% (х.ч. по ГОСТ 4204-77, CAS 7664-93-9, ООО «Химреактивснаб», РФ); калий йодистый (KI, $M = 166,00$ г/моль) с массовой долей калия йодистого $\geq 99\%$ (чда, по ГОСТ 4232-74, CAS 7681-11-0, ООО «Химреактивснаб», РФ).

На рисунке 1 представлена структурная формула 5-ГМФ.

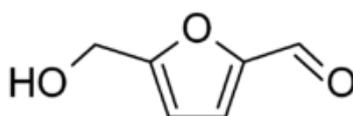


Рис. 1. Структурная формула 5-гидроксиметилфурфура.

Fig. 1. Structure of 5-hydroxymethylfurfural.

Приготовление стандартного раствора 5-ГМФ и растворов Карреза I и II для осаждения протеинов и стабилизации 5-ГМФ в водном растворе проводили согласно ГОСТ 31768-2012 [18].

Приготовление образцов меда

Образцы натурального пчелиного полифлорного и искусственно приготовленного меда были предоставлены сотрудниками лаборатории ветеринарной санитарии и экологической безопасности в пчеловодстве ВНИИВСГЭ – филиал ФГБНУ ФНЦ ВИЭВ РАН. Всего было предоставлено 24

образца натурального и 24 образца искусственно приготовленного имитирующего мед продукта.

Искусственный мед получали путем ферментативного гидролиза сахарозы, для чего к 1 кг сахарного песка добавляли 400 мл питьевой воды, 7 г уксусной кислоты и 0,2 кг натурального меда. Полученную смесь выдерживали в термостате при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 30 дней. За это время происходил ферментативный гидролиз сахарозы под воздействием фермента инвертазы. Полученный фальсификат характеризуется схожими с натуральным медом органолептическими показателями [16, 24].

Подготовку проб меда к анализу методом ОФ-ВЭЖХ проводили согласно ГОСТ 31768-2012 [18].

Аналитические растворы образцов меда для определения в них содержания H_2O_2 получали путем взвешивания $1,0 \pm 0,01$ г каждой пробы, после чего добавляли к ним по 2,0 мл воды ВЭЖХ и перемешивали в течение 3–5 мин на ультразвуковом диспергаторе до полного растворения. Из полученных аналитических растворов отбирали по 1,0 мл и добавляли 1,0 мл H_2SO_4 с концентрацией 0,2 моль/л, после чего проводили пропускание углекислого газа. На последнем этапе пробоподготовки к аналитическим растворам добавляли 2 мл 5% раствор KI (через который заранее был также пропущен углекислый газ). Готовые аналитические растворы проб меда инкубировали при комнатной температуре в течение 24 ч в темном месте.

Следует отметить, что условия регистрации спектров поглощения и определения концентраций H_2O_2 и 5-ГМФ, проводимых по указанным ниже методикам, были идентичны для всех исследуемых образцов.

Условия проведения ОФ-ВЭЖХ

5-ГМФ определяли с помощью метода ОФ-ВЭЖХ в соответствии с НД (ГОСТ 31768-2012). Анализ проводился с использованием хроматографа Shimadzu LC-20 Prominence, колонки Eclipse XDB-C18 ($150 \times 4,6$ мм, 5 мкм) с диодно-матричным детектором (диапазон одновременно детектируемых длин волн 210–400 нм, рабочая длина волны – 283 нм), в градиентном режиме при скорости потока 1,0 мл/мин. Время удерживания пика – 3,83 мин.

Из коммерческого стандарта 5-ГМФ готовили рабочие растворы с концентрациями – 150,0; 100,0; 50,0; 30,0; 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 5,0; 1,0 мкг/мл для построения калибровочной кривой.

Расчет содержания 5-ГМФ в образцах меда осуществляли по формуле (1).

$$M_{5\text{-ГМФ}} = C_{5\text{-ГМФ}} \cdot V_{\text{обр}} / m_{\text{меда}} \quad (1)$$

где $C_{5\text{-ГМФ}}$ – концентрация 5-ГМФ, определенная по калибровочной кривой, мкг/мл; $V_{\text{обр}}$ – объем анализируемой пробы меда, мл; $m_{\text{меда}}$ – масса анализируемой пробы меда, г.

Условия проведения спектрально-иодометрического метода

Содержание H_2O_2 в меде определяли спектрально-иодометрическим методом с добавлением растворов серной кислоты и иодида калия [25], в связи

с чем общий объем образца увеличивался вчетверо. Электронные абсорбционные спектры аналитических растворов проб меда регистрировали с помощью спектрофотометра ПЭ5400УФ (Экротхим, Россия) со спектральным диапазоном от 190 до 1000 нм. Регистрацию спектров проводили в диапазоне длин волн $\lambda = 250 - 420$ нм. Толщина поглощающего слоя (ширина кюветы) – 10 мм.

Концентрацию H_2O_2 рассчитывали по формуле (2).

$$C = 4 \cdot (A - A_0) / \varepsilon \quad (2)$$

где C – концентрация H_2O_2 в аналитическом растворе, моль/л; A – поглощение аналитического раствора ($\lambda = 351$ нм); A_0 – поглощение контрольного раствора (вода ВЭЖХ); 4 – коэффициент, учитывающий разбавление; ε – коэффициент молярной экстинкции I_3^- ($\varepsilon = 26400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры поглощения образцов необработанного меда, подвергнутого нагреванию при 50, 60, 70, 80°C, а также искусственно приготовленного имитирующего мед продукта, полученного путем ферментативного гидролиза сахарозы.

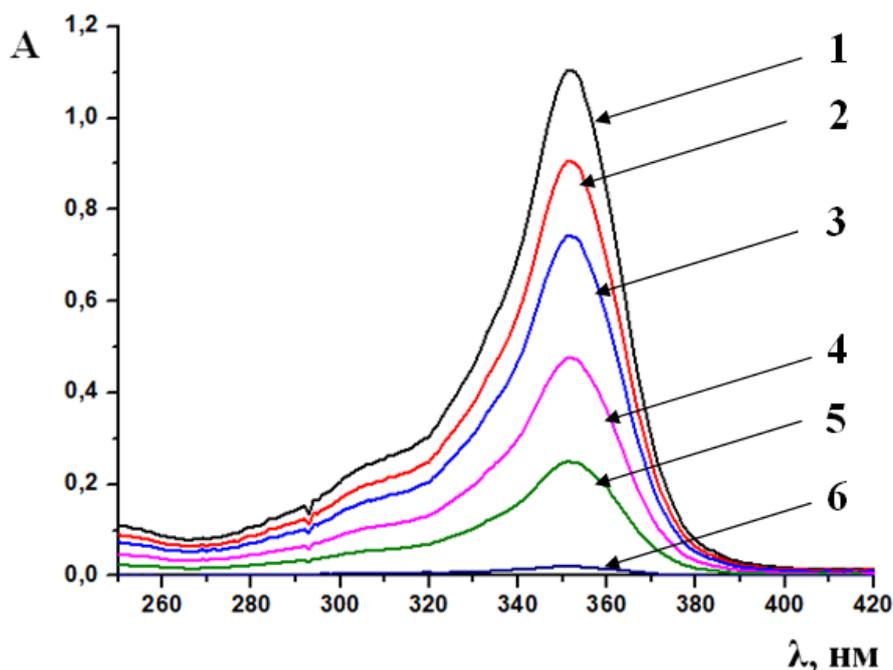


Рис. 2. Спектры поглощения аналитических растворов после иодометрического титрования: 1 – натурального меда до нагревания, 2 – термообработанного при 50°C, 3 – при 60°C, 4 – при 70°C, 5 – при 80°C, 6 – искусственного меда.

Fig. 2. Absorption spectra of analytical solutions after iodometric titration for: 1 – natural honey before heating; 2 – heat treated at 50°C; 3 – 60°C; 4 – 70°C; 5 – 80°C; 6 – artificial honey.

Термическую обработку осуществляли на водяной бане в течение 2 ч, так как более длительное нагревание приводит к изменению химического состава сахаров, содержащихся в меде. Чаще всего при проведении недопустимой обработки используют температурный режим от 60 до 80°C. Однако, как видно

из представленного выше графика, снижение оптической плотности и, как следствие, концентрации H_2O_2 , наблюдалось уже при $50^\circ C$, что может объясняться непосредственно распадом молекулы H_2O_2 , а также ингибированием термолабильного фермента глюкозооксидазы, катализирующей образование H_2O_2 из глюкозы [26, 27].

На рисунке 3 представлены примеры полученных хроматограмм анализируемых проб.

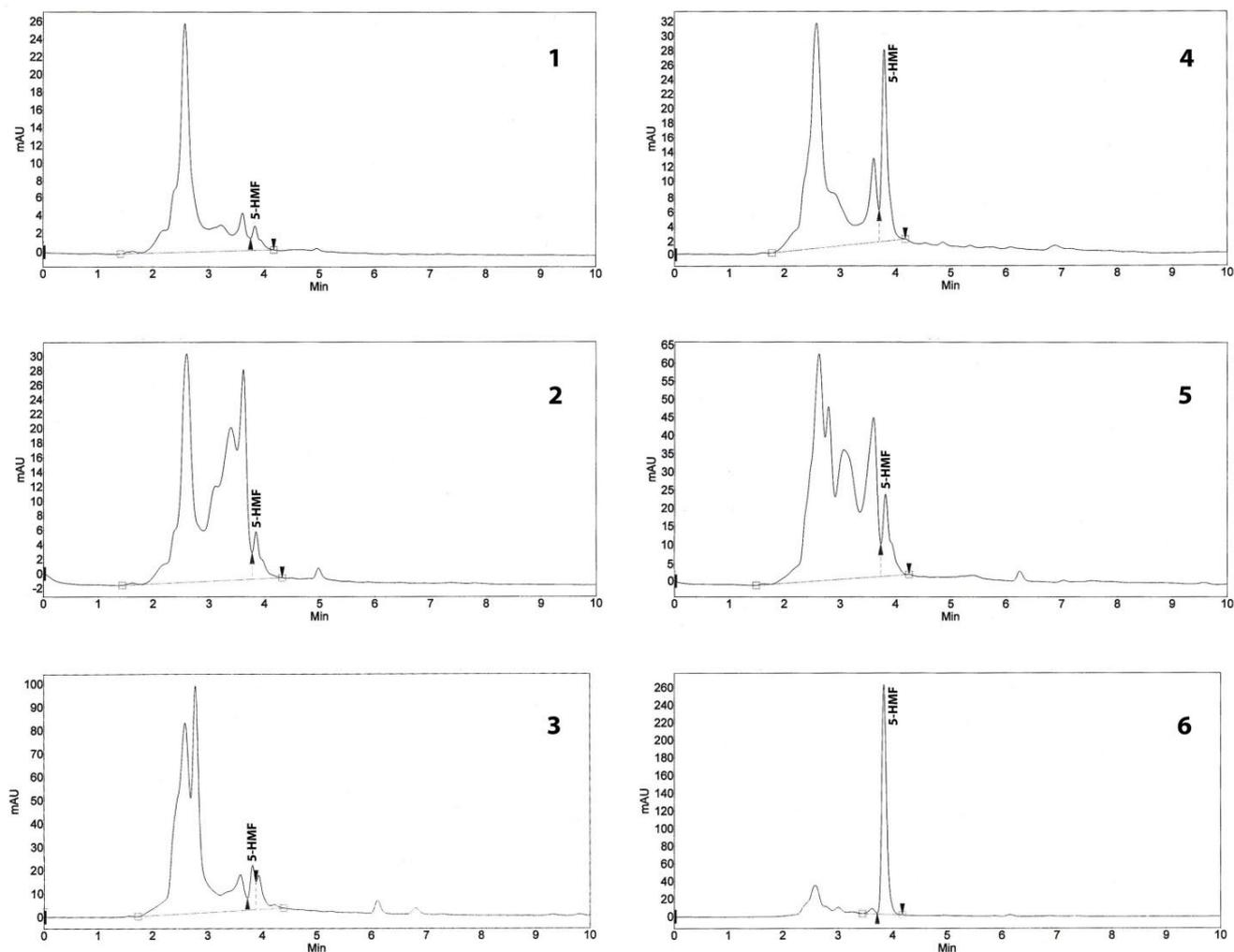


Рис. 3. Хроматограммы: 1 – натурального меда до нагревания, 2 – термообработанного при $50^\circ C$, 3 – при $60^\circ C$, 4 – при $70^\circ C$, 5 – при $80^\circ C$, 6 – искусственного меда.

Fig 3. Chromatograms: 1 – natural honey before heating; 2 – heat treated at $50^\circ C$; 3 – $60^\circ C$; 4 – $70^\circ C$; 5 – $80^\circ C$; 6 – artificial honey.

Как видно, при нагревании меда прослеживается изменение концентрации 5-ГМФ, но не такое резкое, как в случае с H_2O_2 (табл. 1).

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что чем выше температура обработки, тем сильнее снижается концентрация H_2O_2 . При этом содержание 5-ГМФ, наоборот, увеличивается. Однако, во всех термообработанных образцах оно не превышало допустимый нормативной документацией предел – $25,0$ мг/кг, даже при воздействии $80^\circ C$ ($16,1 \pm 0,6$ мг/кг). В образцах искусственно приготовленного имитирующего мед продукта наблюдалось незначительное

содержание H_2O_2 на уровне $(0,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$ моль/л и завышенная концентрация 5-ГМФ ($118,8 \pm 4,1$ мг/кг).

Таблица 1. Концентрация H_2O_2 и 5-ГМФ в исследуемых пробах меда
Table 1. H_2O_2 and 5-HMF concentrations in the investigated honey samples

Мед	$A_{\text{сред}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 351$ нм)	Концентрация H_2O_2 , моль/л	Концентрация 5-ГМФ, мг/кг
Необработанный (n = 24)	1,105	$1,68 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}*$	$2,36 \pm 0,11*$
Термообработка при 50°C (n = 24)	0,906	$1,38 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}*$	$4,76 \pm 0,2*$
Термообработка при 60°C (n = 24)	0,743	$1,13 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}*$	$8,67 \pm 0,28*$
Термообработка при 70°C (n = 24)	0,476	$0,72 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}*$	$14,4 \pm 0,6*$
Термообработка при 80°C (n = 24)	0,250	$0,38 \pm 0,01 \cdot 10^{-4}*$	$16,1 \pm 0,6*$
Искусственный (n = 24)	0,022	$0,03 \pm 0,01 \cdot 10^{-4}*$	$118,8 \pm 4,1*$

* $p \leq 0,05$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать вывод о существовании обратной корреляции между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 в термообработанном и искусственном меде.

ОФ-ВЭЖХ, хотя и является эффективным и наиболее распространенным методом детекции 5-ГМФ в пищевой продукции, не позволяет однозначно выявить мед, обработанный при запрещенных температурных режимах, так как содержание 5-ГМФ не превышало установленный законодательством предел. Исключением является искусственный мед, в котором 5-ГМФ содержался в концентрации на 375% превышающей ПДК.

Анализ H_2O_2 в термообработанном меде спектрально-иодометрическим методом продемонстрировал лучшие результаты, – был выявлен не только искусственный мед, но также все образцы, подвергшиеся термическому воздействию, даже при 50°C.

Таким образом, несмотря на то, что корреляционная зависимость между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 не была линейной (что, возможно, связано с тем, что при нагревании процесс генерации 5-ГМФ происходит медленнее, чем распад H_2O_2), снижение концентрации H_2O_2 свидетельствовало как о недопустимом термическом воздействии на мед, так и о факте фальсификации этого продукта. В связи с этим, можно сделать вывод о целесообразности использования спектрально-иодометрического метода в качестве дополнительного при анализе меда.

Исследования, выполненные Грузновой О.А., проводились при поддержке Программой фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН).

Статья подготовлена по тематике научных исследований новых лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»: "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов».

ACKNOWLEDGEMENT

Gruznova O.A. thanks for the support the Program of Fundamental Scientific Research of Russian Federation (Government Assignment FFZE-2022-0009, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS).

The article was prepared on the subject of scientific research of new laboratories under the guidance of young promising researchers as part of the implementation of the program of strategic academic leadership "Prioritet-2030": "Research on the problems of disposal of waste of natural origin for the practical use of the products obtained".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Недорезова Е. (2008). Контроль качества пищевых продуктов в системе технического регулирования. *Пищевая промышленность*, 11, 8–10.
2. Почицкая И., Александровская Е., Комарова Н. (2017). Контроль качества и безопасности пищевой продукции. *Наука и инновации*, 5(171), 40–41.
3. Florsheim E.B., Sullivan Z.A., Khoury-Hanold W., Medzhitov R. (2021). Food allergy as a biological food quality control system. *Cell Press*, 184(6), 1440–1454. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.12.007>
4. Щербакова Ю.В., Семенова Ю.В., Багаутдинова Г.Р., Насрулина К.А., Ахмадуллина Ф.Ю. (2020). Метод биотестирования для контроля качества молочного сырья при промышленных режимах термообработки. *Химическая безопасность*, 4(2), 282–292. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18020>
5. Урженко В.В., Романова Ж.В., Хабиев А.Т., Нурбакыт А.Н. (2017). Исследование продуктов питания на содержание 5-оксиметилфурфурол и его влияние на организм человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором серии Agilent 1260. *Вестник КазНМУ*, 3, 389–392.
6. Caruano E., Fogliano V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT – Food Science and Technology*, 44(4), 793–810. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.002>
7. Besir A., Yazici F., Mortas M., Gul O. (2021). A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: Development, in house validation and application. *LWT – Food Science and Technology*, 139(110602), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110602>
8. Fang G.Z., Lv Y.Y., Sheng W., Liu B., Wang X.X., Wang S. (2011). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 5-hydroxymethyl-

2-furfural in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3367–3373.

<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5430-4>

9. Önür İ., Misra N.N., Barba F.J., Putnik P., Lorenzo J.M., Gokmen V., Alpas H. (2018) Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. *Journal of Food Engineering*, 219, 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.019>
10. Biluca F.C., Betta F.D., Pirassol de Oliveira G., Pereira L.M., Gonzaga L.V., Costa A.C.O., Fett R. (2014). 5-HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment. *Food Chemistry*, 159, 244–249.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.016>
11. Fallico B., Zappalà M., Arena E. Verzera A. (2004). Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.010>
12. Pasiakos I.N., Kiriakou I.K. Proestos Ch. (2017). HMF and diastase activity in honeys: a fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chemistry*, 229, 425–431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.084>
13. Rizelio V.M., Gonzaga L.V., Borges G.S.C., Micke G.A., Fett R., Costa, A.C.O. (2012). Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples. *Food Chemistry*, 133, 1640–1645. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.058>
14. Galkin K.I., Krivodaeva E.A., Romashov L.V., Zalesskiy S.S., Kachala V.V., Burykina J.V., Ananikov V.P. (2016). Critical Influence of 5-HMF Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 8388–8342.
<https://doi.org/10.1002/anie.201602883>
15. ГОСТ 19792-2017. Мед натуральный. Технические условия.
16. Заикина В.И. (2012). *Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации*. М.: Издательский дом «Дашков и К°».
17. Кунижев С.М., Чепурной И.П., Чеботарева Н.Г. (1987). Образование оксиметилфурфурола в процессе хранения и обработки некоторых пищевых продуктов. *Вопросы питания*, 6, 67–68.
18. ГОСТ 31768-2012. Мед натуральный. Методы определения гидроксиметилфурфурола.
19. Бондарева Л.Г., Егорченкова О.Е., Федорова Н.Е. (2022). Определение содержания неионогенных поверхностно-активных веществ в воздушной среде методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии. *Химическая безопасность*, 6(1), 148–162. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21009>
20. Ленинский М.А., Савельева Е.И., Васильева И.А. (2021). Оценка уровней извлечения продуктов конверсии фосфорорганических отравляющих веществ из строительных материалов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием. *Химическая безопасность*, 5(1), 166–184.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19011>
21. Решетникова И.О., Метлицких С.В., Стекленева Н.Д., Волов А.Н. (2021). Применение метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения для идентификации и количественного определения примесей в субстанции препарата «Ломустин». *Химическая безопасность*, 5(1), 137–155. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19009>
22. Ярова О.А., Лобанов А.В. (2012). Выявление термически обработанного меда по содержанию оксиметилфурола и пероксида водорода. *Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии»*, 2(8), 12–14.
23. Ярова О.А., Сохликов А.Б., Лобанов А.В. (2012). Спектрально-иодометрический метод выявления фальсификации меда. *Вестник Российской Академии сельскохозяйственных наук*, 6, 51–52.
24. Чепурной И.П. (2002). *Экспертиза качества меда*. М.: Изд. дом «Дашков и К°».

25. Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденева Ю.А., Комиссаров Г.Г. (2008). Фотокаталитическая активность хлорофилла в образовании пероксида водорода в воде. *Доклады Академии наук*, 241(6), 773–776.
26. Alygizou A., Grigorakis S., Gotsiou P., Loupassaki S., Calokerinos A.C. (2021). Quantification of Hydrogen Peroxide in Cretan Honey and Correlation with Physicochemical Parameters. *Journal of Analytical Methods in Chemistry (Online)*, Article ID 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>
27. Bucekova M., Juricova V., Monton E., Martinotti S., Ranzato E., Majtan J. (2018). Microwave processing of honey negatively affects honey antibacterial activity by inactivation of bee-derived glucose oxidase and defensin-1. *Food Chemistry*, 240, 1131–1136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.054>

References:

1. Nedorezova E. (2008). Quality control of food products in the system of technical regulation. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*, 11, 8–10 (in Russ).
2. Pochitskaya, I., Alexandrovskaya, E., & Komarova, N. (2017). Quality control and food safety. *Nauka i innovatsii = Science and Innovation*, 5(171), 40–41 (in Russ).
3. Florsheim, E.B., Sullivan, Z.A., Khoury-Hanold, W. & Medzhitov, R. (2021). Food allergy as a biological food quality control system. *Cell Press*, 184(6), 1440–1454. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.12.007>
4. Shcherbakova, Yu.V., Semenova, Yu.V., Bagautdinova, G.R., Nasrulina, K.A., & Akhmadullina, F.Yu. (2020). Biotesting approach for quality control of dairy raw materials under industrial heat treatment modes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 4(2), 282–292 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18020>
5. Urzhenko, V.V., Romanova, Zh.V., Khabiev, A.T., & Nurbakyt, A.N. (2017). Investigation of food products on content of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and its influence on human body with the usage of high performance liquid chromatography with diode array detector of series Agilent 1260. *Vestnik KazNMU = Bulletin of Asfendiyarov Kazakh National Medical University*, 3, 389–392 (in Russ).
6. Capuano, E. & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT – Food Science and Technology*, 44(4), 793–810. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.002>
7. Besir A., Yazici F., Mortas M. & Gul O. (2021). A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: Development, in house validation and application. *LWT – Food Science and Technology*, 139(110602), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110602>
8. Fang, G.Z., Lv, Y.Y., Sheng, W., Liu, B., Wang, X.X., & Wang, S. (2011). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3367–3373. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5430-4>
9. Önür, İ., Misra, N.N., Barba, F.J., Putnik, P., Lorenzo, J.M., Gokmen, V., & Alpas, H. (2018). Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. *Journal of Food Engineering*, 219, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.019>
10. Biluca, F.C., Betta, F.D., Pirassol de Oliveira, G., Pereira, L.M., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O., & Fett, R. (2014). 5-HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment. *Food Chemistry*, 159, 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.016>
11. Fallico, B., Zappalà, M., Arena, E., & Verzera, A. (2004). Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.010>

12. Pasiak, I.N., Kiriakou, I.K., & Proestos Ch. (2017). HMF and diastase activity in honeys: a fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chemistry*, 229, 425–431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.084>
13. Rizelio, V.M., Gonzaga, L.V., Borges, G.S.C., Micke, G.A., Fett, R., & Costa, A.C.O. (2012). Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples. *Food Chemistry*, 133, 1640–1645. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.058>
14. Galkin, K.I., Krivodaeva, E.A., Romashov, L.V., Zaleskiy, S.S., Kachala, V.V., Burykina, J.V. & Ananikov, V.P. (2016). Critical Influence of 5-HMF Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 8388–8342. <https://doi.org/10.1002/anie.201602883>
15. GOST (State Standard) 19792-2017. Natural honey. Specifications (in Russ).
16. Zaikina, V.I. (2012). *Examination of honey and ways to detect its falsification*. M.: Publishing house “Dashkov and Co” (in Russ).
17. Kunizhev, S.M., Chepurnoy, I.P., & Chebotareva, N.G. (1987). Formation of hydroxymethylfurfural during storage and processing of certain foods. *Voprosy pitaniya = Problems of Nutrition*, 6, 67–68 (in Russ).
18. GOST (State Standard) 31768-2012. Natural honey. Methods for determination of hydroxymethylfurfural.
19. Bondareva, L.G., Egorchenkova, O.E., & Fedorova, N.E. (2022). Determination of the content of nonionic surfactants in the air by spectrophotometry and gas-liquid chromatography. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(1), 148–162 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21009>
20. Leninskii, M.A., Savelieva, E.I., & Vasileva, I.A. (2021). Assessment of recovery levels of organophosphorus toxic substances conversion products from building materials by high-performance liquid chromatography with tandem mass-selective detection. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 5(1), 166–184 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19011>
21. Reshetnikova, I.O., Metlitskiy, S.V., Steklenev, a N.D., & Volov, A.N. (2021). Application of the HPLC-QTOF method for the identification and quantitative determination of impurities in the substance of the drug «Lomustine». *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 5(1), 137–155 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19009>
22. Yarova, O.A., & Lobanov, A.V. (2012). Revealing honey treated thermally according to a content of oximethylfurfural and peroxide of hydrogen. *Rossiyskiy zhurnal «Problemy veterinarnoy sanitarii, gigiyeny i ekologii» = Russian journal "Problems of veterinary sanitation, hygiene and ecology"*, 2(8), 12–14 (in Russ).
23. Yarova O.A., Sokhlikov A.B., Lobanov A.V. (2012). Spectral-iodine metric method for revealing honey falsification. *Vestnik rossiyskoy akademii sel'skokhozyaystvennykh nauk = Vestnik of the Russian agricultural science*, 6, 51–52 (in Russ).
24. Chepurnoy, I.P. (2002). *Examination of the honey quality*. M.: Publishing house “Dashkov and Co” (in Russ).
25. Lobanov, A.V., Rubtsova, N.A., Vedeneeva, Yu.A., & Komissarov, G.G. (2008). Photocatalytic activity of chlorophyll in hydrogen peroxide generation in water. *Doklady Chemistry*, 421(2), 190–193.
26. Alygizou, A., Grigorakis, S., Gotsiou, P., Loupassaki, S. & Calokerinos A.C. (2021). Quantification of Hydrogen Peroxide in Cretan Honey and Correlation with Physicochemical Parameters. *Journal of Analytical Methods in Chemistry (Online)*, Article ID 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>
27. Bucekova, M., Juricova, V., Monton, E., Martinotti, S., Ranzato, E. & Majtan J. (2018). Microwave processing of honey negatively affects honey antibacterial activity by inactivation of bee-derived glucose oxidase and defensin-1. *Food Chemistry*, 240, 1131–1136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.054>



Химическая безопасность пищевой продукции

УДК 543.544; 614.7

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23015

Каптан – проблемы определения в объектах окружающей среды и пищевой продукции. Пути решения

*Н. Е. Федорова¹, И. В. Березняк¹, Л. Г. Бондарева¹✉, Н. И. Добрева¹,
О. Е. Егорченкова¹, С. Д. Добрев¹*

¹Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора,
Мытищи, Московская область, Россия,
e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 05.08.2022 г.; после доработки: 07.10.2022 г.; принята к публикации: 12.10.2022 г.

Аннотация – Изучены возможные пути воздействия каптана на человека – воздушная среда, продукты питания. Объектами исследования являлись: каптан – действующее вещество, воздушная среда, сладкий перец. Методы детектирования – газожидкостная хроматография, жидкостная хроматография. С помощью разработанной методики определения каптана в воздушной среде методом ВЭЖХ проведено определение каптана в реальных образцах, отобранных при проведении сельскохозяйственных работ. Достоверно установлено содержание каптана в воздухе рабочей зоны (0,2 – 0,75 мг/м³) и смывах с поверхности кожи операторов (0,2 – 0,4 мкг/смыв). При определении каптана в сладком перце были отработаны методические подходы по минимизации матричного эффекта. Установленный предел обнаружения каптана составил 0,01 мг/кг. При анализе реальных образцов сладкого перца, содержание каптана было менее предела обнаружения.

Ключевые слова: каптан; хроматографические методы; воздушная среда; сладкий перец

Chemical safety of food products

UDC 543.544; 614.7

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23015

Captan: Problems Associated with its Identification in Environmental Objects and Food Products. Ways of Solution

*Nataliya E. Fedorova¹, Irina V. Bereznyak¹, Lydia G. Bondareva¹✉,
Natalia I. Dobрева¹, Olga E. Egorchenkova¹, and Svyatoslav D. Dobrev¹*

¹Federal Scientific Center for Hygiene. F.F. Erisman Rospotrebnadzor, Mytishchi, Moscow region,
Russia,

e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Received: August 5, 2022; Revised: October 7, 2022; Accepted: October 12, 2022

Abstract – The study is devoted to identifying possible ways of the influence of captan on humans, including air and food. The objects of research were the following: the active substance - captan, air and a sweet pepper. Detection methods are gas-liquid chromatography and liquid chromatography. Using the developed technique for determining captan in air by HPLC, the determination of captan in real samples taken during agricultural work was carried out. The content of captan in the air of the working area (0.2 – 0.75 mg/m³) and washes from the surface of the skin of operators (0.2 – 0.4 µg/wash) was reliably established. When we determined of the captan in sweet pepper, we proposed and tested of methodological approaches were developed to minimize the matrix effect. The established detection limit for captan was 0.01 mg/kg. In the analysis of real samples of sweet pepper, the content of captan was less than the limit of detection.

Keywords: captan; chromatographic methods; air environment; sweet pepper.

ВВЕДЕНИЕ

Каптан, используется главным образом в сельском хозяйстве в качестве контактного фунгицида. Каптан относится к классу фталимидов, таких как фолпет и каптафол, применяется для обработки садовых деревьев, винограда, овощей и декоративных растений, а также для обработки упаковочных коробок для пищевых продуктов. Оказывает защитное и лечебное действие против широкого спектра грибковых заболеваний фруктов, овощей и декоративных культур [1]. Каптан также используется в косметике (например, бактериальное мыло и шампунь) и фармацевтике, красках на масляной основе, лаках, обойном клее, пластификаторах, полиэтилене, виниле, стабилизаторах каучука и текстиле [2].

Уже в 1972 г. немецкие ученые установили, что каптан, обладает мутагенным действием, т. е. воздействует на наследственность. Особенностью каптана, как и многих других пестицидов (например, ДДТ), является способность накапливаться в жировых тканях животных и организме человека, употребляющих содержащую пестициды пищу (правило «биотического усиления») [3].

Агентство по охране окружающей среды США (EPA) относит каптан к группе B2, вероятному канцерогену для человека [4]. В организм человека вещество может проникать при вдыхании в виде аэрозоля. При кратковременном воздействии каптан оказывает раздражающее воздействие на глаза и кожу [5]. При повторяющемся или продолжительном контакте с кожей каптан может вызвать дерматит, сенсibiliзирующий эффект [6]. При использовании препаратов, на основе каптана в профессиональной деятельности, например, при сельскохозяйственных работах, содержание вещества в воздухе рабочей зоны может достигать до 0,2 – 0,75 мг/м³. При работе в течение 8 часов с учетом данных концентраций поглощенная доза каптана при ингаляционном поступлении может составить 2,4 – 9,0 мг или 0,034 – 0,128 мг/кг массы тела [6].

Основное негативное воздействие каптана на человека, как правило, осуществляется при поступлении в организм с фруктами и овощами. При этом в некоторых регионах мира было выявлено содержание каптана в этих продуктах, например, максимальное остаточное количество каптана,

обнаруженное в землянике, реализованной в США, составляло 20 мг/кг [7]. В странах ЕС, Кореи, Австралии и Китае максимальное остаточное количество каптана в землянике превышало 15 мг/кг [8]. Каптан входит в первую сотню пестицидов по частоте выявления в пищевых продуктах. По данным, приведенным в информационном материале [9] в 2017 году в пищевых продуктах стран ЕС было выявлено около 80 случаев наличия остаточных количеств каптана, содержание которого варьировало от 0,0064 до 0,855 мг/кг. Содержание каптана приводится как его сумма с основными метаболитами: тетрагидрофталимид (ТНPI) и тиазолидин-2-тион-4-карбоновая кислота (ТТСА) [9].

Учитывая существующую опасность поступления каптана в организм человека, как в процессе трудовой деятельности, так и с продуктами питания, идентификация вещества имеет важное значение для минимизации риска его воздействия на организм. В виду того, что каптан по химическим свойствам весьма неустойчив и имеет тенденцию к разложению, возникает проблема определения каптана в воздушной среде и пищевых продуктах, с точки зрения достижения воспроизводимости.

Известны способы идентификации каптана в некоторых матрицах [10–13], которые основываются на использовании жидкостной хроматографии (высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором или масс-спектрометрическим детектором). Официальными являются методы газожидкостной хроматографии для определения каптана в яблочном соке [14], в воде и почве [15]. Доступны проверенные методы с использованием капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) для определения каптана в матрицах с высоким содержанием воды при нижнем пределе количественного определения (LOQ) 0,01 мг/кг в яблоках, грушах, персиках, нектаринах и помидорах или с детектированием по электролитической проводимости при LOQ от 0,02 до 0,05 мг/кг в яблоках, помидорах и фракциях переработанных томатов, где применим многоостаточный метод QuEChERS, описанный в европейском стандарте [16]. Используется также метод капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МСД), с помощью которого анализируют остатки каптана в матрицах с высоким содержанием воды при LOQ 0,02 мг/кг [17]. Известно, что практически все вышеперечисленные методы существенно осложняются сильно выраженными матричными эффектами, характеризующимися усилением хроматографического сигнала [18–20].

Представленные в информационных источниках условия хроматографирования не позволяют достичь необходимой чувствительности при детектировании каптана в атмосферном воздухе, которая должна соответствовать нормированию каптана в воздушной среде. Кроме того, для детектирования каптана в пищевых продуктах большое влияние оказывает эффект матрицы, данный фактор не вполне предусмотрен и решен в имеющихся работах [18–20].

Цель исследования: разработка методических подходов к определению остаточных количеств каптана в воздушной среде и пищевых продуктах – сладком перце.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каптан 3а,4,7,7а-tetrahydro-2-[(trichloromethyl)thio]-1H-isindole-1,3(2H)-dione (IUPAC), номер CAS [133-06-02] (рис. 1).

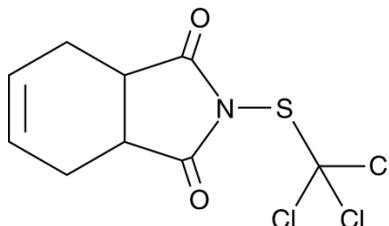


Рис. 1. Структурная формула каптана

Fig. 1. Structural formula of the captan

По физическим свойствам каптан — это бесцветный порошок, который не имеет температуры плавления, так как разлагается при температуре 178°C. По химическим свойствам наиболее опасным является то, что при разложении каптан выделяет такие токсичные вещества как оксид серы, оксиды азота, хлористый водород и фосген [19].

Объектами исследования являлись: атмосферный воздух и пищевые продукты – сладкий перец.

Отбор проб воздушной среды осуществлен в соответствии с требованиями, приведенными в ГОСТ 17.2301-86 [21].

Построение градуировочного графика на стандартных растворах

Для построения градуировочного графика использовали аналитический стандарт каптана, с содержанием основного компонента 99,6%. Для приготовления основного градуировочного раствора каптана (100 мкг/см³) в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещали (0,0100 ± 0,0005) г действующего вещества. Растворяли навеску в 30 см³ ацетона, в случае ГЖХ, или ацетонитрила, в случае ВЭЖХ, и до метки доводили ацетоном или ацетонитрилом. Условия хранения раствора – морозильная камера, при температуре не выше -18 °С, не более 4 недель. Рабочий раствор каптана для градуировки и внесения (10,0 мкг/см³) готовили разбавлением исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см³. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещали 10,0 см³ основного раствора каптана. Доводили до метки или ацетоном (для метода ГЖХ), или ацетонитрилом (для метода ВЭЖХ), тщательно перемешивали. Условия хранения раствора – холодильник, при температуре +2 – 6 °С не более 1 недели. Рабочие растворы каптана, для построения градуировочного графика, также готовили в мерных колбах вместимостью 100 см³. Для этого помещали в колбы 2,0; 3,0; 5,0; 10 и 20 см³ рабочего раствора с концентрацией 10,0 мкг/см³. В зависимости от метода

детектирования доводили до метки либо ацетоном (ГЖХ) или подвижной фазой (ВЭЖХ). Растворы не хранились и готовились перед каждым измерением.

Подготовка образцов к измерению

Пробы воздушной среды

Атмосферный воздух с объемным расходом 2,0 дм³/мин аспирировали через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом (ХАД-2). Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,002 мг/м³) отбирали 50 дм³ воздуха. Содержимое экспонированной сорбционной трубки (сорбент и стекловату), переносили в химический стакан вместимостью 150 см³, заливали 20 см³ ацетона, помещали на ультразвуковую баню на 15 минут. Растворитель сливали, трубки еще дважды обрабатывали новыми порциями ацетона объемом 20 см³, выдерживая на ультразвуковой бане по 10 минут. Объединенный экстракт упаривали на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдували потоком теплого воздуха. Остаток растворяли в 0,5 см³ подвижной фазы, тщательно перемешивали и анализировали при установленных условиях хроматографирования.

Пробы плодоовощной продукции - перец

Образец плодоовощной продукции – сладкого перца, первоначально гомогенизировали с помощью куттера. Получали холостой очищенный экстракт общим объемом не менее 10 см³, который в дальнейшем использовали для приготовления матричных растворов для градуировки и разведения проб. Хранится такой образец в морозильной камере при температуре (–18 °С) в течение 3-х месяцев. Из полученного гомогената отбирали навеску массой (10,0 ± 0,1) г, помещали в центрифужную полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см³. Добавляли 10 см³ ацетонитрила, насыщенного н-гексаном, тщательно встряхивали. Затем вносили в пробирку смесь солей для экстракции (смесь, состоящая из (4,00 ± 0,01) г магния сернокислого, (1,00 ± 0,01) г натрия хлористого, (1,00 ± 0,01) г натрия лимоннокислого трехзамещенного и (0,50 ± 0,01) г натрия лимоннокислого двузамещенного, 1,5-водного), интенсивно встряхивали. После чего смесь центрифугировали 5 мин при скорости вращения 5000 об/мин при температуре 20 °С. Полученный надосадочный раствор фильтровали через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) в виалу.

Методы и условия детектирования.

Хромато-масс-спектрометр «Agilent 5977А» с газовым хроматографом «Agilent Technologies-7890В», колонка капиллярная HP-5MS UI, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм; объем вводимой пробы 1 мм³.

Жидкостной хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США) с ультрафиолетовым детектором (DAD, рабочие длины волн 220, 250 нм), колонка стальная (250 мм х 4,6 мм), содержащая ZORBAX Eclipse XDB-C18, зернение 5 мкм; ацетонитрил – орто-фосфорная кислота (0,2%) (60 : 40, по объему). Хроматографируемый объем 20 мм³.

Жидкостной хроматомасс-спектрометр Exion LC AD/Qtrap 6500+ (Малайзия). Источник ионов: Электроспрей (ESI). Напряжение на электрод: 5500 В. Давление газа осушителя: 60 psi. Температура газа осушителя: 400 °С. Давление газа шторы: 25 psi. Режим работы спектрометра – мониторинг множественных реакций (MRM). MRM переходы каптана: 300→264 (для количественного анализа); 300→265 (подтверждающий). Колонка: Synergy Fusion RP 80A, 50x2мм, 4 мкм. Элюенты: А – 0,1% муравьиная кислота в дейонизированной воде, В – Ацетонитрил. Режим элюирования: Градиентный. Температура колонки: 40 °С. Скорость потока элюента: 0,4 см³/мин. Объем вводимой пробы: 5 мм³. Ориентировочное время выхода: 3,5 мин.

Разработка методических подходов при определении каптана в воздушной среде

На основании литературных данных первоначальным вариантом в разработке метода определения каптана в воздушной среде рассматривалась капиллярная газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. Однако в данных условиях хроматографирования не удалось получить линейную зависимость площади хроматографического пика от концентрации вещества в рабочем растворе (рис. 2). Вероятно, это связано с тем, что каптан крайне неустойчивое соединение и при нагревании очень быстро превращается в метаболиты.

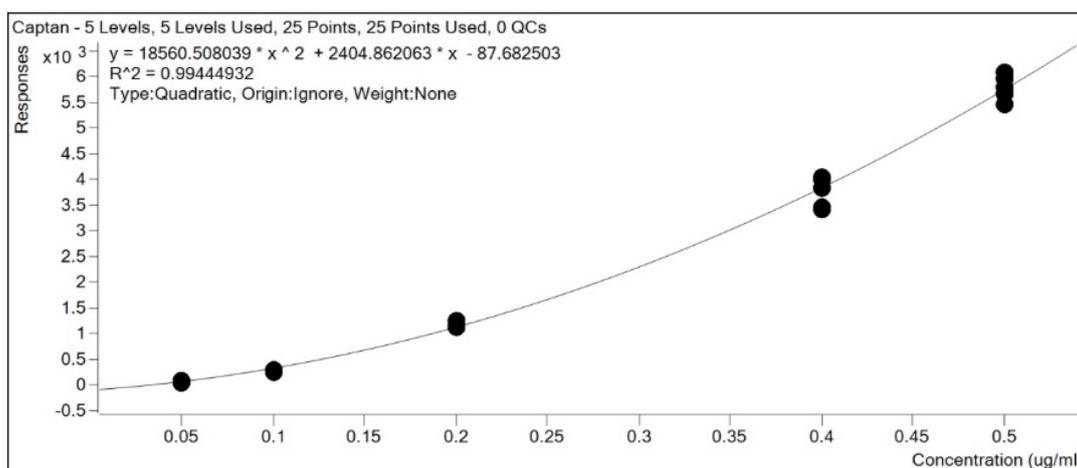


Рис.2. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в растворе. Хромато-масс-спектрометр «Agilent 5977A» с газовым хроматографом «Agilent Technologies-7890В». По оси абсцисс – концентрация каптана, мкг/мм³. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мV/с.

Fig.2. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in the solution. Chromato-mass-spectrometer "Agilent 5977A" with a gas chromatograph "Agilent Technologies-7890B". The x-axis shows the concentration of captan, μg/mm³. The y-axis shows the peak intensity (peak area), mV/s.

В следствии этого, была предпринята попытка использовать для детектирования каптана метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором на диодной матрице.

Регистрация спектра поглощения каптана в ультрафиолетовой области (190 – 320 нм) показало наличие максимума поглощения при 245 нм (рисунок 3), но так как интенсивность максимума невысока, было принято решение для

дальнейших исследований принять значение длины волны 220 нм, которое приемлемо для детектирования соединения, а в качестве подтверждающей длины волны принять 250 нм.

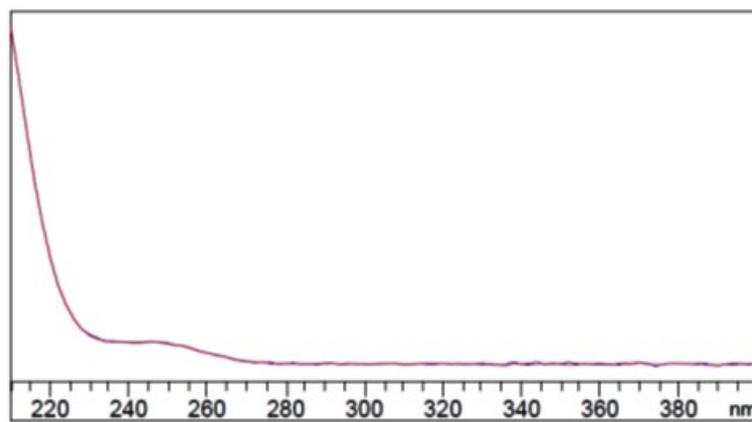


Рис. 3. Спектр поглощения каптана в ультрафиолетовой области. По оси абсцисс – длина волны, нм. По оси ординат – оптическая плотность, отн. ед.

Fig. 3. Absorption spectrum of captan in the ultraviolet region. The *x*-axis shows the wavelength, nm. The *y*-axis shows the optical density, in rel. units.

Одновременная идентификация по наличию в хроматограмме пиков при выбранных длинах волн позволяет надежно утверждать наличие каптана в анализируемых пробах. Исходя из этого, градуировочный график строили при двух длинах волн (рис. 4).

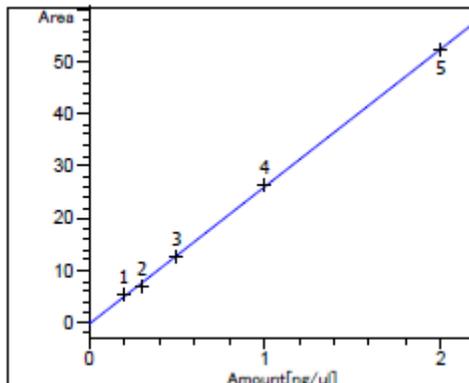


Рис. 4. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в растворе. Жидкостный хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США). По оси абсцисс – концентрация каптана, мкг/мкл. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мА/с, длина волны 220 нм

Fig. 4. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in solution. Liquid chromatograph Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA). The *x*-axis shows the concentration of captan, $\mu\text{g}/\mu\text{l}$. The *y*-axis shows the peak intensity (peak area), mA/s, wavelength – 220 nm

РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение каптана в реальных пробах воздуха, отобранных при использовании препарата в сельском хозяйстве

Для определения содержания каптана мы использовали метод ВЭЖХ и методические подходы, описанные в экспериментальной части. При ОБУВ в

атмосферном воздухе – $0,003 \text{ мг/м}^3$ [22], нам удалось экспериментально установить линейный диапазон определяемой концентрации каптана: $0,002 - 1,000 \text{ мг/м}^3$. На рисунке 5 приведена хроматограмма каптана, выделенного из модельного эксперимента по определению действующего вещества из воздушной среды после его предварительного концентрирования на сорбционных трубках ХАД-2.

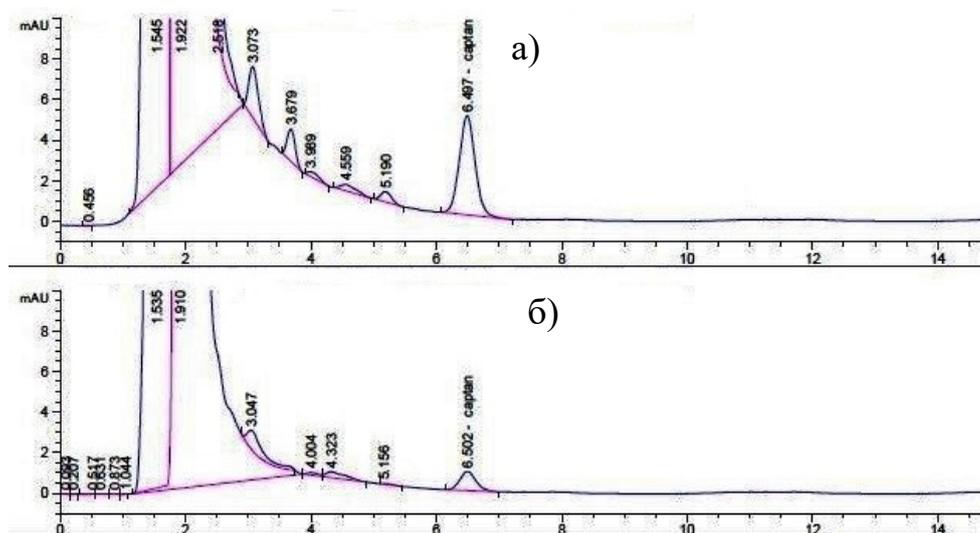


Рис. 5. Хроматограмма каптана (1 $\mu\text{г/мл}$), выделенная при анализе модельного образца воздушной среды, соответствует $1,0 \text{ мг/м}^3$, при отборе 50 л воздушной среды: а) длина волны 220 нм, б) длина волны 250 нм. Жидкостной хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США). По оси абсцисс – время, мин. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мА/с.

Fig. 5. Chromatogram of captan (1 $\mu\text{g/ml}$) isolated during the analysis of the model air sample, which corresponds to 1.0 mg/m^3 , with 50 l of air being sampled: a) wavelength - 220 nm, b) wavelength - 250 nm. Liquid chromatograph Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA). The x-axis shows time, min. The y-axis demonstrates the peak intensity (peak area), mA/s.

Результаты количественного определения каптана в исследуемых реальных пробах приведены в таблице 1, при условии применения препарата, содержащего каптан – вентиляторное опрыскивание яблочного сада. Кроме того, в таблице 1 приведены результаты определения каптана в пробах, отобранных через трое суток после обработки яблоневого сада, при выполнении ручной обрезки деревьев. Данные исследования проводились для установления сроков безопасного выхода человека на обработанные территории.

Методические подходы при определении каптана в плодоовощной продукции – сладком перце

При разработке методики по определению каптана, в исследованных образцах сладкого перца, возникла проблема, связанная с матричными эффектами анализируемого образца. При использовании градуировочного графика, построенного на растворах действующего вещества в органическом растворителе, были получены значительно завышенные результаты. В связи с этим нами была построена матричная калибровка.

Таблица 1. Результаты определения каптана в реальных пробах воздушной среды и смывов с кожи сельскохозяйственных работников.**Table 1.** Results of the captan detection in the real air samples and wipes from the skin of agricultural workers

Характер пробы	Содержание каптана, мг/м ³	Предел обнаружения, мг/м ³	Норматив ⁴ , мг/м ³
Вид деятельности – вентиляторное опрыскивание			
Атмосферный воздух,	н.о.*	0,002	ОБУВ 0,003
Воздух рабочей зоны, мг/м ³	0,75 – 0,15	0,15	ПДК 0,3
Смывы с кожи (мкг/смыв): Лицо+шея Грудь	0,406 0,347	0,1	-
Вид деятельности – ручная обрезка яблонь			
Атмосферный воздух, мг/м ³	н.о.*	0,002	ОБУВ 0,003
Воздух рабочей зоны, мг/м ³	н.о.*	0,15	ПДК 0,3
Смывы с кожи (мкг/смыв): Лицо+шея Руки	0,244 0,179	0,1	-

*н.о. – количество каптана ниже 0,002 мг/м³/0,15 мг/м³

В качестве матричного образца использовали гомогенизированную массу плода сладкого перца. От образца гомогената, не содержащего исследуемые компоненты (далее – холостой образец), отбирали несколько навесок и проводили пробоподготовку по процедуре, описанной для реальных образцов в разделе «Экспериментальная часть – Подготовка образцов к измерению».

Пробу матричного образца помещали в центрифужную пробирку объемом 50 мл, добавляли раствор каптана в органическом растворителе с концентрацией 10 мкг/мл в количестве, соответствующем высшему калибрационному уровню, выдерживали в покое при комнатной температуре 10 – 30 минут. Пробоподготовку проводили по процедуре, описанной в разделе «Экспериментальная часть». Получали 3–4 см³ экстракта с заданными концентрациями вещества. Далее готовили градуировочные растворы методом последовательного разведения, используя в качестве растворителя холостой очищенный экстракт сладкого перца. Нами был построен градуировочный график, приведенный на рисунке 6.

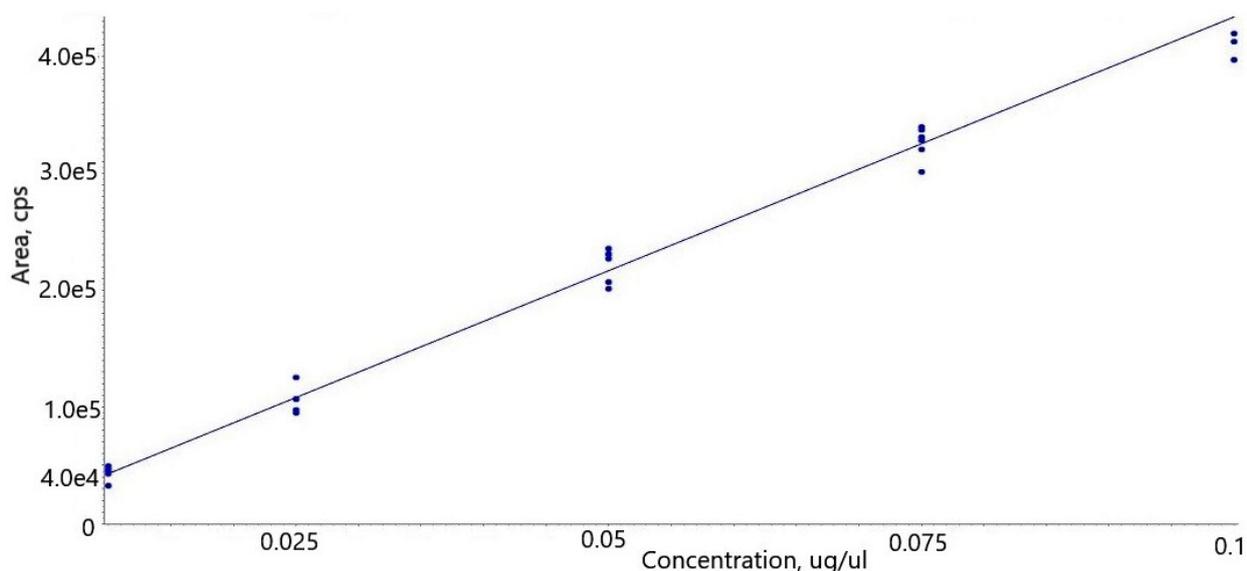


Рис.6. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в матрице. Жидкостной хроматомасс-спектрометр Exion LC AD/QTrap 6500+. По оси абсцисс – концентрация каптана, нг/мкл. По оси ординат – площадь пика, счет/с.

Fig.6. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in the matrix. Liquid chromato-mass-spectrometer Exion LC AD/QTrap 6500+. The x -axis shows the concentration of captan, ng/ μ l, while the y -axis shows the peak area, count \cdot sec $^{-1}$.

Используя разработанные методические подходы по определению остаточных количеств каптана в сладком перце, были проведены модельные эксперименты по всем линейном диапазоне детектирования. На рисунке 7 приведена хроматограмма каптана, выделенного из модельной системы сладкого перца с внесением каптана в количестве 0,05 мкг/кг. При этом было установлено, что использование матричной калибровки для определения остаточного количества каптана не мешают другие, возможные пестициды, которые могут быть использованы при выращивании и хранении перца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным маркером использования каптана в сельском хозяйстве является его выявление в воздушной среде. Так в исследованиях, описанных в информационном источнике [23], сообщается о том, что несмотря на то, что в США использование каптана с 2003 г снижается за счет замещения на другие препараты, обладающие аналогичной активностью, ежегодно максимальные количества каптана в воздушной среде фиксируются в весенне-летний период, то есть в период начала активной деятельности в сельскохозяйственной отрасли. При этом отмечается перенос препарата на значительные расстояния потоками атмосферного воздуха от места его использования. Именно аэрозоли, присутствующие в воздушной среде, играют ключевую роль в процессе атмосферного переноса. Тогда как каптан, присутствующий в паровой фазе быстро разлагается при воздействии на него гидроксильных радикалов воздушного потока. Аналогичные данные были получены и для других стран с различным уровнем экономического развития.

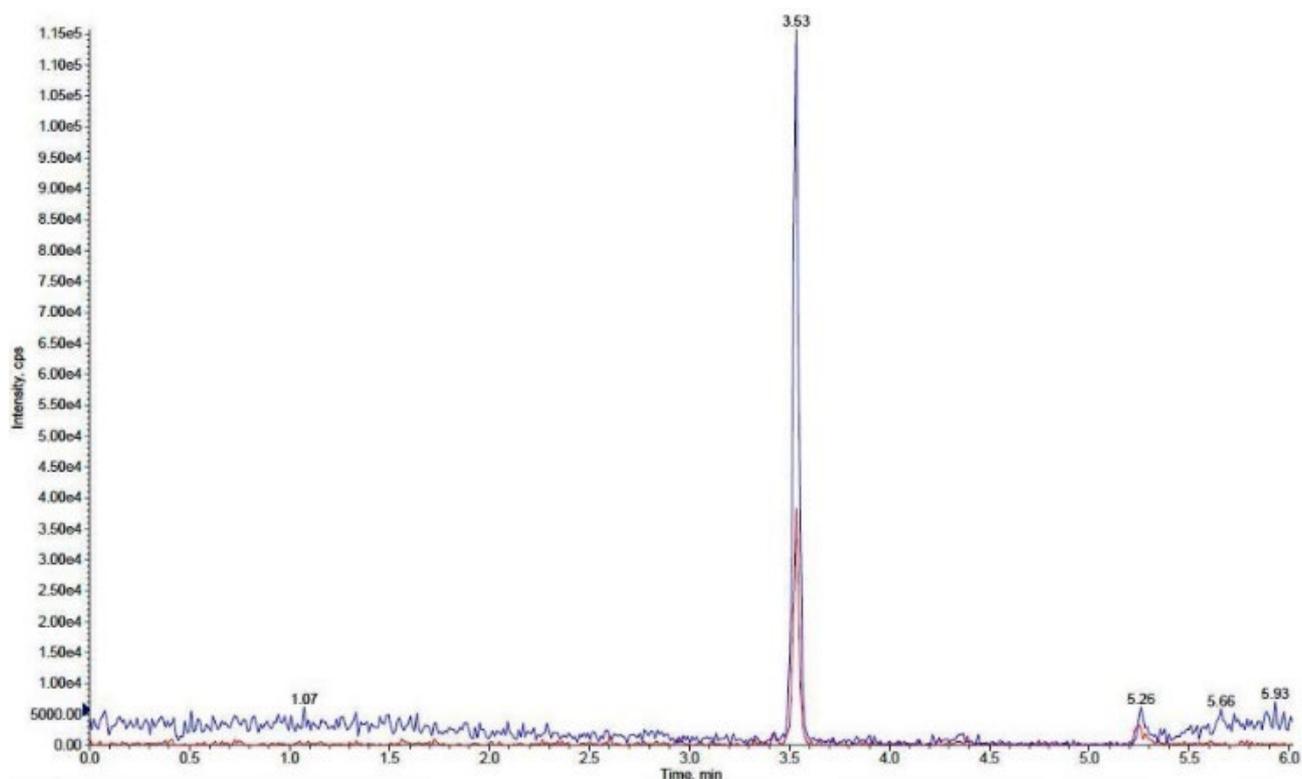


Рис. 7. Хроматограмма каптана (0,05 мкг/мл), выделенного из смеси 8 пестицидов. Жидкостной хроматомасс-спекрометр Exion LC AD/QTrap 6500+. По оси абсцисс – время, мин. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), счет/с.

Fig. 7. Chromatogram of captan (0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$) isolated from a mixture of 8 pesticides. Liquid Chromatomass-Specrometer Exion LC AD/QTrap 6500+. The abscissa shows time, min. The y-axis shows the peak intensity (peak area), count/s.

По полученным нами данным по содержанию вещества в реальных пробах, отобранных при применении препарата, содержащего каптан в количестве 800 г/кг, были установлены уровни вещества в исследуемых объектах (табл. 1). Так в пробах атмосферного воздуха содержание каптана было меньше предела обнаружения для предлагаемой методики. Однако достоверно выявлено наличие каптана в пробах воздуха рабочей зоны, а также в смывах с поверхности различных частей тела рабочих. В этом случае могут рассматриваться как минимум два источника потенциального поступления препарата на кожу: 1) случайный перенос загрязненными перчатками; 2) поступление каптана в виде аэрозолей на открытые участки тела рабочего из воздуха рабочей зоны. Причем, второй вариант поступления каптана является наиболее вероятным в виду особенностей распространения действующего вещества в воздушной среде.

Разработанные методические подходы по определению каптана были использованы также при определении действующего вещества на реальных образцах сладкого перца, поступивших на исследование из ряда торговых точек. В анализируемых образцах наличия каптана не выявлено. Содержание вещества составило менее 0,01 мг/кг.

В Российской Федерации официально зарегистрирован всего один препарат, содержащий каптан (800 г/кг), рекомендован для использования в яблоневых садах и виноградниках [24]. Однако в виду увеличения объема импортируемой плодовоовощной продукции на территорию России, возникает угроза ввоза овощей и фруктов, содержащих в том числе и каптан. Проведенные исследования являются крайне актуальными, в свете проведения мониторинга содержания пестицидов в импортной продукции для обеспечения населения безопасной пищевой (плодовоовощной) продукцией и минимизации возможных негативных рисков здоровью населения [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложено решение актуальных проблем, связанных с детектированием пестицида – каптана, физико-химические свойства которого вызывают затруднения в его обнаружении. Разработана методика определения каптана в атмосферном воздухе с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием на диодной матрице. Методика была апробирована на реальных объектах, отобранных при использовании препарата содержащего каптан в качестве действующего вещества, в условиях сельскохозяйственного использования.

Разработаны методические подходы к подготовке к анализу образцов сладкого перца с построением матричной калибровки. Тем самым минимизированы возможные погрешности, связанные с эффектами, которые дает окраска, наличие других примесей и загрязнителей, в том числе и незаявленных в плодовоовощной продукции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке отраслевой программы Роспотребнадзора (2021 – 2025 г): п.6.1.1. «Разработка и совершенствование методов аналитического контроля ксенобиотиков в пищевой продукции, объектах среды обитания населения и биологических материалах, в том числе на основе многокомпонентного анализа».

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out with partial financial support from the industry program of Rosпотребнадзор (2021 – 2025): p.6.1.1. “Development and improvement of methods for the analytical control of xenobiotics in food products, objects of the habitat of the population and biological materials, including on the basis of multicomponent analysis”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Reasoned opinion of EFSA: Modification of the existing MRLs for captan in certain stone fruits (2011). EFSA Journal 9(4): 2151. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2151>
2. U.S. Environmental Protection Agency. (1984). Health and Environmental Effects Profile for Captan. EPA/600/x84/253. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html> (дата обращения 07.06.2022).
3. Strid A., Cross A., Jenkins J. (2018). Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. [npic.orst.edu/factsheets/captangen.html](http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html). (Дата обращения 07.06.2022).
4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Captan. (1999). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=2776> (дата обращения 07.06.2022).
5. NPIC Product Research Online (NPRO): Captan. (2017). National Pesticide Information Center, Corvallis, OR. Strid, A.; Cross, A.; Jenkins, J. 2018. Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html> (дата обращения 07.06.2022)
6. Berthet A., Bouchard M., Vernez D. (2011). Toxicokinetics of Captan and Folpet Biomarkers in Dermal Exposed Volunteers. J. Appl. Toxicol., 32, 202–209. <https://doi.org/10.1002/jat.1659>.
7. California Department of Pesticide Regulation. (2013). Pocket Guide: Pesticide Drift. CDPR, Sacramento, CA. <http://www.cdpr.ca.gov/docs/pur/pur13rep/13sum.htm#pestuse> (дата обращения 10.06.2022).
8. European Food Safety Authority (EFSA), Anastassiadou M, Arena M, Auteri D, Brancato A, Bura L, Carrasco Cabrera L, Chaideftou E, Chiusolo A, Crivellente F, et al. (2020). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance captan. EFSA J., 18: e06230. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6230>
9. European Food Safety Authority (EFSA). Anastassiadou M., Brancato A., Brocca D., Carrasco Cabrera L., De Lentdecker C., Ferreira L., Greco L., et al. (2018). Modification of the existing maximum residue level for captan in cranberries. EFSA journal. European Food Safety Authority, 21 Dec, 16(12), e05499. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5499>
10. Chia-Pei L., Sack C., McGrath S., Cao Y., J Thompson C., Posnick Robin L. (2021). US Food and Drug Administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009-2017. Food Addit Contam Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess. 38(9), 1520–1538. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1934574>
11. Velkoska-Markovska L., Tanovska-Ilievska, Jankulovska M. S., Ilievski U. (2018) Development and Validation of High-Performance Liquid Chromatography Method for Determination of Some Pesticide Residues in Table Grape. Acta Chromatographica, 30(4), 250–254. <https://doi.org/10.1556/1326.2017.00330>
12. P Oulkar D., Shinde R., Khan Z., Organtini K., Leonard S., Banerjee K. (2019). Improved analysis of captan, tetrahydrophthalimide, captafol, folpet, phthalimide, and iprodione in fruits and vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Food Chemistry. 15, 125216. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125216>
13. Captan and thiophanate-methyl: METHOD 9202, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAAM), Fourth Edition. (2003), Issue 1, dated 15 March 2003: P 2–4. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9202.pdf>.
14. МУК 4.1.2455-09 «Определение остаточных количеств каптана в яблочном соке методом газожидкостной хроматографии»: - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, 15 с.

15. МУК 4.1.2167-07 «Определение остаточных количеств Каптана и Фолпета в воде, почве, Каптана в яблоках, Фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии»: Сборник методических указаний. - М: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, 83–98 с.
16. Analysis of Captan, Folpet and their respective metabolites Phthalimide and Tetrahydrophthalimide via LC-MS/MS either directly or following hydrolysis. EURL-SRM – Analytical Observations Report. Version 1. Last update: 28.06.201
17. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method. EN 15662:2008. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/9f9e56e8-ac1c-4F3E-9F91-23D42703DD8A/EN-15662-2008>. (accessed 07.06.2022).
18. Menkissoglu-Spirodi U., Fotopoulou A. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004; 84(1–3), 15–27. <https://doi.org/10.1080/03067310310001593684>
19. Uclésa S., Lozanoa A., Sosab A., Parrilla Vázquez P., Valverdea A., Fernández-Alba A.R. (2017) Matrix interference evaluation employing GC and LC coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Talanta*, 174, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.068>.
20. Aparecida de Sousa F., Isabel Guido Costa A., Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz M., Francisco Teófilo R., Augusto Neves A., Paulino de Pinho G. (2012). Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. *Food Chemistry*, 135(1) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063>
21. ГОСТ 17.2301-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов». Стандартиформ, 2005. <https://internet-law.ru/gosts/gost/5400> (дата обращения 08.07.2022)
22. СанПиН-2021. «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 28.01.2021. <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 08.07.2022).
23. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0120&p_version=2. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html> (дата обращения 08.07.2022).
24. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2022, Вып. 26. М.: Листерра.
25. Captan: Human Health Risk Scoping Document in Support of Registration Review; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/D403987.pdf (дата обращения 08.07.2022)

References

1. Reasoned opinion of EFSA: Modification of the existing MRLs for captan in certain stone fruits (2011). *EFSA Journal* 9(4): 2151. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2151> (accessed 07.06.2022).
2. U.S. Environmental Protection Agency. (1984). Health and Environmental Effects Profile for Captan. EPA/600/x84/253. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html> (accessed 07.06.2022).
3. Strid, A., Cross, A., & Jenkins, J. (2018). Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html> (accessed 07.06.2022).
4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Captan. (1999). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development,

- Washington, DC. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=2776> (accessed 07.06.2022).
5. NPIC Product Research Online (NPRO): Captan. (2017). National Pesticide Information Center, Corvallis, OR. npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (accessed 07.06.2022)
 6. Berthet, A., Bouchard, M., Vernez, D. (2011). Toxicokinetics of Captan and Folpet Biomarkers in Dermal Exposed Volunteers. *J. Appl. Toxicol.*, 32, 202–209. <https://doi.org/10.1002/jat.1659>.
 7. California Department of Pesticide Regulation. (2013). Pocket Guide: Pesticide Drift. CDPR, Sacramento, CA. <http://cdpr.ca.gov/docs/pur/pur13rep/13sum.htm#pestuse> (accessed 10.06.2022)
 8. Anastassiadou, M., Arena, M., Auteri, D., Brancato, A., Bura L., Carrasco, Cabrera, L., Chaideftou, E., Chiusolo, A., Crivellente, F., et al. (2020). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance captan. *EFSA J.*, 18: e06230. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6230>
 9. Anastassiadou, M., Brancato, A., Brocca, D., Carrasco, Cabrera, L., De Lentdecker C., Ferreira L., Greco L., et al. (2018). Modification of the existing maximum residue level for captan in cranberries. *European Food Safety Authority*, 21 Dec, 16(12), e05499. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5499>
 10. Chia-Pei, L., Sack, C., McGrath, S., Cao Y., J Thompson C., & Posnick Robin L. (2021). US Food and Drug Administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009–2017. *Food Addit Contam Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 38(9), 1520–1538. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1934574>
 11. Velkoska-Markovska, L., Tanovska-Ilievska, Jankulovska, & M.S., Ilievski, U. (2018) Development and Validation of High-Performance Liquid Chromatography Method for Determination of Some Pesticide Residues in Table Grape. *Acta Chromatographica*, 30(4), 250–254. <https://doi.org/10.1556/1326.2017.00330>
 12. Oulkar, D., Shinde, R., Khan, Z., Organtini, K., Leonard, S., & Banerjee, K. (2019). Improved analysis of captan, tetrahydrophthalimide, captafol, folpet, phthalimide, and iprodione in fruits and vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chemistry.* 15, 125216. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125216>
 13. Captan and thiophanate-methyl: METHOD 9202, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. (2003), Issue 1, dated 15 March: 4. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9202.pdf>.
 14. Guidelines 4.1.2455-09. Determination of residual amounts of captan in apple juice by gas-liquid chromatography. - M.: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2009, P. 15. (in Russ.).
 15. Guidelines 4.1.2167-07. Determination of residual amounts of Kaptan and Folpet in water, soil, Kaptan in apples, Folvet in potato tubers and grapes by gas-liquid chromatography. Collection of methodical instructions. - M.: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2009, 83–98. (in Russ.).
 16. Analysis of Captan, Folpet and their respective metabolites Phthalimide and Tetrahydrophthalimide via LC-MS/MS either directly or following hydrolysis. EURL-SRM – Analytical Observations Report. Version 1. Last update: 28.06.2019.
 17. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method. EN 15662:2008. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/9f9e56e8-ac1c-4f3e-9f91-23d42703dd8a/en-15662-2008>. (Date of the application 07.06.2022).
 18. Menkissoglu-Spiroudi U., Fotopoulou A. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 2004; 84(1–3), 15–27. <https://doi.org/10.1080/03067310310001593684>

19. Uclésa, S., Lozanoa, A., Sosab, A., Parrilla, Vázquez P., Valverdea, A., & Fernández-Alba, A.R. (2017) Matrix interference evaluation employing GC and LC coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Talanta*, 174 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.068>
20. Aparecida, de Sousa F., Isabel, Guido, Costa, A., Eliana, Lopes, Ribeiro, de Queiroz, M., Francisco, Teófilo, R., Augusto, Neves, A., Paulino, & de Pinho, G. Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. *Food Chemistry*, 2012; 135(1): 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063>
21. State standard RF 17.2301-86. Nature protection. Atmosphere. Rules for air quality control in settlements. Standartinform, 2005. <https://internet-law.ru/gosts/gost/5400> (accessed 08.07.2022) (in Russ.).
22. SanPiN-2021. “Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness to humans of environmental factors” dated 01.28.2021. (in Russ.). <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (accessed 11.06.2022) (in Russ.).
23. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0120&p_version=2. <http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html>. (accessed 08.07.2022).
24. Directory of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation, 2022. Issue. 26. M.: Listerra. (in Russ.).
25. Captan: Human Health Risk Scoping Document in Support of Registration Review; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/D403987.pdf (accessed 08.07.2022)



Химическая безопасность пищевой продукции

УДК 543.5:632.95:664.7

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23016

Валидация способа определения хлорорганических пестицидов в зерне и муке методом хромато-масс-спектрометрии с использованием пробоподготовки QuEChERS***Е. М. Пleshак¹✉, Е. И. Полянских¹, Л. Л. Бельшева¹, А. И. Батуревич¹***¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь, e-mail: epleshak@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г., после доработки: 30.11.2022 г., принята в печать: 05.12.2022 г.

Аннотация – Валидирован способ определения 9 хлорорганических пестицидов (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, альдрин, гептахлор, гексахлорбензол) в зерне и муке с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии. Выбраны оптимальные условия хроматографирования и пробоподготовки, основанной на методе QuEChERS. Степень извлечения пестицидов составила от 88 до 119%. Диапазон определяемых концентраций пестицидов составил 0,002 – 0,020 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превысило 16,0%. Значения LOD (предел обнаружения) составили 0,0003 – 0,0011 мг/кг, LOQ (предел количественного определения) – 0,0011 – 0,0034 мг/кг.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды, QuEChERS, зерно, мука, пищевые продукты, экстракция, ГХ-МС/МС.

Chemical safety of food products

UDC 543.5:632.95:664.7

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23016

Validation of method for determination of organochlorine pesticides in grain and flour by GC-MS/MS using QuEChERS sample preparation***Yekatsiaryna M. Pliashak¹✉, Alena I. Palianskikh¹, Ludmila L. Belysheva¹, and Alina I. Baturevich¹***¹Republican Unitary Enterprise “Scientific Practical Center of Hygiene”, Minsk, Republic of Belarus, epleshak@mail.ru

Received: October 01, 2022; Revised: November 30, 2022; Accepted: December 5, 2022

Abstract – A method for the determination of 9 organochlorine pesticides (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, DDE, DDD, DDT, aldrin, heptachlor, hexachlorobenzene) in grain and flour has been validated using GC-MS/MS. The optimal conditions for chromatography and sample preparation based on the QuEChERS method have been selected. The degree of pesticide extraction ranged from 88 to 119%. The range of determined pesticide concentrations was evaluated at 0,002 – 0,020

mg/kg. The relative standard deviation of the analysis results did not exceed 16%. The LOD (limit of detection) values were 0,0003 – 0,0011 mg/kg, while the LOQ (limit of quantification) values were 0,0011 – 0,0034 mg/kg.

Keywords: organochlorine pesticides, QuEChERS, grain, flour, food, extraction, GC-MS/MS.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует острая потребность в анализе содержания остаточных количеств хлорорганических пестицидов (ХОП) в пищевых продуктах, кормах, продовольственном сырье из-за их негативного влияния на организм человека [1–3]. В ряде стран мира установлены гигиенические нормативы к содержанию ХОП в пищевой продукции. В Республике Беларусь и на территории государств-членов Евразийского экономического союза (ЕАЭС) действуют требования Технического регламента Таможенного союза [4], регламентирующие содержание ХОП (за исключением альдрина, гептахлора) в зерновой, мукомольной продукции на уровне 0,01 – 0,5 мг/кг (в том числе для детского питания).

Для анализа ХОП, как правило, применяют современные высокочувствительные методы газовой хроматографии в сочетании с детектором электронного захвата (ГХ) [5–12], газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [13–21]. Однако процесс пробоподготовки, а именно выделения и концентрирования целевого пестицида из сложных по своему химическому составу матриц для его последующего определения, достаточно трудоемкий. Для этих целей нашли применение жидкость-жидкостная экстракция [6, 12, 22], твердофазная экстракция [7, 11, 23], сверхкритическая флюидная экстракция [24], также их различные комбинации.

В последнее время для быстрого извлечения пестицидов и очистки экстрактов применяют способ дисперсионной твердофазной экстракции QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный). Экстракцию соединений проводят ацетонитрилом в присутствии буферизирующих солей, затем проводят стадию очистки от липидов, жиров и белков [25].

В отличие от традиционных способов экстракции, направленных на селективное выделение определяемых компонентов, пробоподготовка QuEChERS направлена на устранение компонентов матриц, разделяемых на различные категории в зависимости, например, от пигментации и количества жиров в пробе. В работах [16–21, 26] приведен широкий круг пищевых продуктов, где пробоподготовка QuEChERS может быть использована.

Анализ литературы показал, что остается актуальным определение хлорорганических пестицидов в зерне, муке, особенно в муке для детского питания. На территории стран Таможенного союза действует стандарт [27], который распространяется на метод анализа остатков пестицидов в зерновой и мукомольной с применением ГХ-МС и очисткой с использованием пробоподготовки QuEChERS, однако в данном документе отсутствуют метрологические характеристики для зерновой матрицы, установленные MRM-переходы для трехкврупольных хроматомасс-спектрометров.

В связи с вышеизложенным целью данной работы была валидация способа определения хлорорганических пестицидов в зерне и муке методом хромато-масс-спектрометрии с использованием пробоподготовки QuEChERS для установления метрологических характеристик методики и разработки условий хроматографирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования.

В работе были использованы следующие хлорорганические пестициды: α -ГХЦГ (99,3 %, ГСО 8888-2007); β -ГХЦГ (97,5 %, Dr. Ehrenstorfer); γ -ГХЦГ (99,6 %, Sigma-Aldrich); 4,4'-ДДЕ (99,7 %, ГСО 8893-2007); 4,4'-ДДД (99,8 %, ГСО 8891-2007); 4,4'-ДДТ (99,6 %, ГСО 8892-2007); альдрин (98,5 %, Sigma-Aldrich); гептахлор (99,8 %, Sigma-Aldrich); гексахлорбензол (99,7 %, ГСО 9106-2008). В качестве внутреннего стандарта использовали ПХБ 52 (раствор в изооктане 10 мкг/мл, Dr. Ehrenstorfer). Формулы исследуемых соединений представлены в таблице 1.

Для построения градуировочных графиков использовали матричные градуировочные растворы. С этой целью приготовили исходный раствор ХОП, содержащий 1 мкг/мл исследуемых соединений, и раствор ПХБ 52, содержащий также 1 мкг/мл. Растворы ХОП и ПХБ 52 вносили в навеску образца и проводили через все стадии пробоподготовки. Содержание ХОП в матричных градуировочных растворах варьировало от 0,001 мкг/мл до 0,010 мкг/мл, ПХБ – 0,005 мкг/мл.

Пробоподготовка

Экстракцию пестицидов из зерна и очистку экстрактов осуществляли по методу QuEChERS. В центрифужную пробирку емкостью 50 мл помещали навеску измельченного образца массой 5,0 г, вносили внутренний стандарт ПХБ 52, смесь ХОП и оставляли на 12 часов. Затем в пробирку добавляли 5 мл воды, интенсивно перемешивали в течение 2-х минут, добавляли 10 мл ацетонитрила, также интенсивно взбалтывали 2 мин. Затем вносили 4,0 г безводного магния сульфата, 1,0 г натрия хлорида, 1,0 г тринатрия цитрата дигидрата и 0,5 г динатрия гидрогеницитрата полуторагидрата. После внесения солей перемешивали 2 мин и центрифугировали 5 мин при 10000 об/мин, отбирали 1 мл верхней части экстракта и переносили в центрифужную пробирку емкостью 15 мл, которая содержала смесь 150 мг сульфата магния, 25 мг сорбента С18 и 25 мг сорбента DIAMINO.

Пробирку энергично встряхивали 30 с и центрифугировали 5 мин при 10000 об/мин. Отбирали 0,7 мл экстракта и упаривали на испарителе аналитическом досуха при температуре 30°C. Сухой остаток растворяли в 0,7 мл гексана и хроматографировали.

Условия хроматографирования

Для качественного и количественного определения соединений использовали газовый хроматограф с трехкврупольным масс-спектрометрическим детектором (GCMS-TQ8040 NX, «Shimadzu», Япония).

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых хлорорганических пестицидов
Table 1. Structural formulas of researched organochlorine pesticides

Название пестицида	Структурная формула
α -изомер гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ)	
β -изомер гексахлорциклогексана (β -ГХЦГ)	
γ -изомер гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ)	
Гептахлор	
Альдрин	
Гексахлорбензол (ГХБ)	
4,4'-дихлордифенилдихлор-этан (ДДД)	
4,4'-дихлордифенилтрихлор-этан (ДДТ)	
4,4'-дихлордифенилтрихлорэтилен (ДДЕ)	

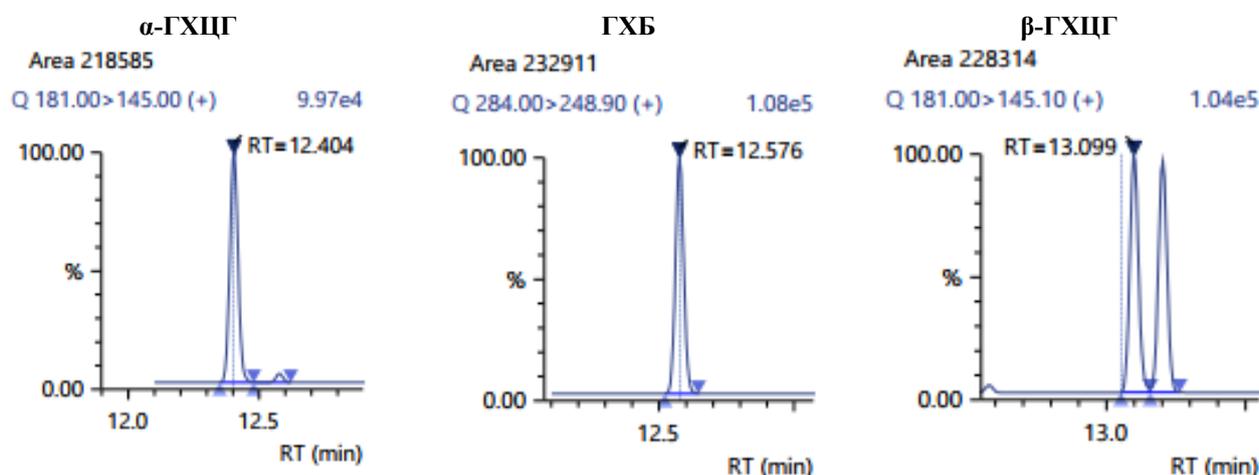
Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения LabSolutions Insight («Shimadzu», Япония). Газ-носитель – гелий (скорость потока – 1,37 мл/мин). Объем вводимой пробы – 2 мкл, без деления потока. Температура инжектора – 250 °С. Температурный режим термостата колонки: 100 °С (2 мин), с 100 до 240 °С со скоростью 9°С/мин (0,5 мин), с 240 до 280°С со скоростью 7°С/мин (2 мин). Температура интерфейса: 290°С. Температура ионного источника – 230°С. Масс-селективное детектирование проводили в режиме мониторинга множественных реакций (MRM). Выбранные MRM-переходы и энергии для перехода прекурсора в дочерний ион в ячейке соударений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Выбранные MRM-переходы и энергии для перехода прекурсора в дочерний ион в ячейке соударений

Table 2. MRM transitions and energies for the transition of precursor to product in collision cell

Пестицид	Прекурсор> Продукт 1, m/z	Энергия 1, В	Прекурсор> Продукт 2, m/z	Энергия 2, В	Прекурсор> Продукт 3, m/z	Энергия 3, В
α-ГХЦГ	181,0>145,0	12	183,0>147,1	15	181,0>108,9	27
ГХБ	284,0>213,8	27	282,0>211,9	33	284,0>248,9	18
β-ГХЦГ	181,0>145,1	15	183,0>147,0	15	219,0>182,9	12
γ-ГХЦГ	181,0>145,1	15	183,0>147,0	18	181,0>109,1	30
Гептахлор	100,0>65,1	18	272,0>236,9	21	274,0>238,8	15
ПХБ 52	290,0>219,8	27	292,0>222,0	39	292,0>220,2	27
Альдрин	263,0>192,7	36	263,0>190,7	42	265,0>192,9	18
ДДЕ	246,0>176,2	30	248,0>176,2	27	318,0>246,0	27
ДДД	235,0>165,1	27	237,0>165,1	27	235,0>199,1	18

Хроматограммы матричного стандартного раствора смеси пестицидов и общая хроматограмма матричного стандартного раствора приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитический метод определения ХОП был валидирован в соответствии с официальными процедурами валидации [28, 29].

Калибровочные кривые, предел обнаружения (LOD), предел количественного определения (LOQ).

Проводили анализ 5 калибровочных образцов с содержанием каждого определяемого соединения на уровнях 0,001 мкг/мл, 0,002 мкг/мл, 0,005 мкг/мл, 0,007 мкг/мл, 0,010 мкг/мл и концентрацией внутреннего стандарта 0,005 мкг/мл.

Установлен вид зависимости для калибровочных кривых

$$y = ax + b, \quad (1)$$

где y – соотношение площади пика ХОП к площади внутреннего стандарта, x – соотношение концентрации ХОП к концентрации внутреннего стандарта.

Калибровочные кривые исследуемых соединений показали удовлетворительную линейность, коэффициенты корреляции $R^2 \geq 0,994$ (рис. 3).

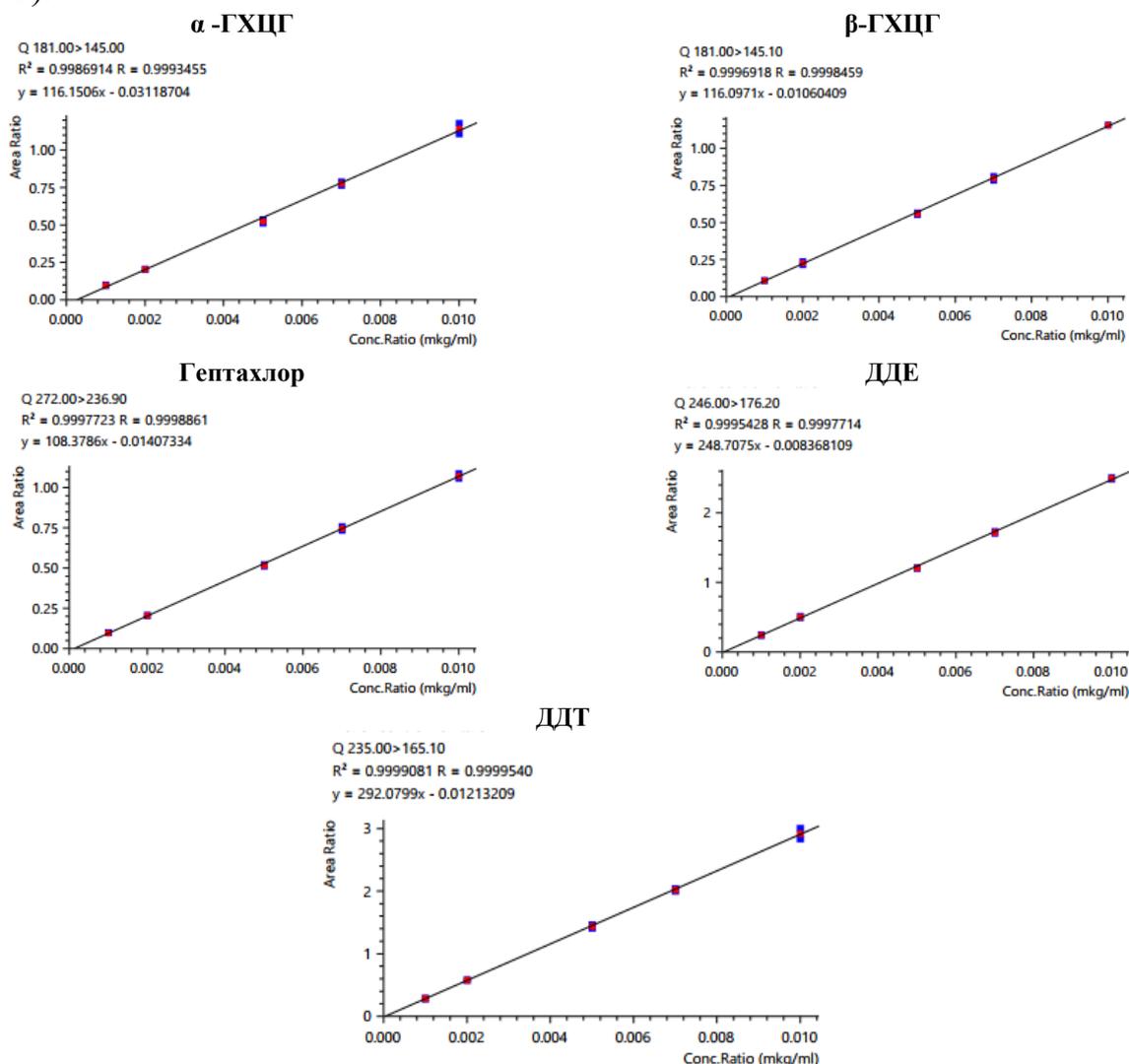


Рис. 3 Матричные калибровочные кривые хлороорганических пестицидов.

Fig. 3 Matrix calibration curves for organochlorine pesticides.

Предел обнаружения (LOD), нижний предел количественного определения (LOQ) для всех аналитов рассчитывали по следующим формулам:

$$LOD = 3,3 \frac{SD}{S}, \quad (2)$$

$$LOQ = 10 \frac{SD}{S}, \quad (3)$$

где SD – стандартное отклонение,
S – наклон калибровочного графика.

Установлено, что предел обнаружения варьировал от 0,0003 до 0,0011 мг/кг, нижний предел количественного определения – 0,0011 – 0,0034 мг/кг (таблица 3) в зависимости от определяемого компонента.

Таблица 3. Определение предела обнаружения и нижнего предела количественного определения

Table 3. Determination of LOD and LOQ

Показатель	SD	LOD, мг/кг	LOQ, мг/кг
α-ГХЦГ	0,0143	0,0008	0,0025
β-ГХЦГ	0,0067	0,0004	0,0011
γ-ГХЦГ	0,0101	0,0006	0,0017
Гептахлор	0,0066	0,0004	0,0012
Альдрин	0,0036	0,0011	0,0034
Гексахлорбензол	0,0070	0,0004	0,0012
ДДД	0,0448	0,0007	0,0021
ДДТ	0,0260	0,0006	0,0018
ДДЕ	0,0128	0,0003	0,0010

Правильность и прецизионность.

Статические данные для оценки правильности и прецизионности получены из анализа образцов зерна в диапазоне массовых концентраций от 0,002 до 0,020 мг/кг каждого определяемого соединения. Правильность (Rec, %) и прецизионность (RSD, %) оценены по результатам двух серий экспериментов, выполненных с двумя изменяющимися факторами – оператор и время. Результаты, полученные в один и второй день – intra-day, результаты, выполненные в 2 разных дня – inter-day. Критерии приемлемости: значения прецизионности не должны превышать 20 %, извлечение, выраженное через Rec, %, должно соответствовать 70-120 % [30].

Величины RSD, % и Rec, % рассчитаны по формулам:

$$RSD = \frac{SD_r}{X_{av}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

$$Rec = \frac{X_{av}}{X_{ad}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где SD_r – стандартное отклонение повторяемости,
X_{av} – средняя концентрация аналита, обнаруженная в образце,
X_{ad} – концентрация аналита, добавленная к образцу.

Значения правильности (Rec, %) и прецизионности (RSD, %) представлены в таблицах 4 – 5. Результаты показывают, что метод имеет удовлетворительные величины извлечения и прецизионности и соответствует [30]. Установлено, что извлечение аналитов находилось в пределах 87,6 – 118,8%, RSD – 2,9 – 16,0%.

Таблица 4. Правильность (Rec, %) и прецизионность (RSD, %) методики (intra-day)

Table 4. Recovery (Rec, %) and precision (RSD, %) of the method (intra-day)

Пестицид	Содержание, мг/кг	Intra-day (1 день, n=5)				Intra-day (2 день, n=5)			
		x_{av} , мг/кг	SD_r	RSD, %	Rec, %	x_{av} , мг/кг	SD_r	RSD, %	Rec, %
α-ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00024	11	107	0,0021	0,00018	9	104
	0,0100	0,0089	0,00029	3	89	0,0094	0,00047	5	94
	0,0200	0,0201	0,00115	6	100	0,0188	0,00118	6	94
β-ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00021	10	107	0,0021	0,00017	8	104
	0,0100	0,0093	0,00108	12	93	0,0104	0,00099	10	104
	0,0200	0,0207	0,00127	6	103	0,0219	0,00352	16	110
γ-ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00015	7	106	0,0021	0,00023	11	103
	0,0100	0,0088	0,00042	5	88	0,0093	0,00027	3	93
	0,0200	0,0201	0,00118	6	101	0,0199	0,00203	10	100
Гептахлор	0,0020	0,0024	0,00033	14	120	0,0024	0,00033	14	119
	0,0100	0,0086	0,00049	6	86	0,0091	0,00055	6	91
	0,0200	0,0176	0,00262	15	88	0,0202	0,00224	11	101
Альдрин	0,0020	0,0022	0,00023	10	109	0,0022	0,00025	11	111
	0,0100	0,0092	0,00073	8	92	0,0088	0,00069	8	88
	0,0200	0,0193	0,00118	6	96	0,0187	0,00101	5	94
Гексахлор бензол	0,0020	0,0023	0,00031	14	116	0,0021	0,00026	13	104
	0,0100	0,0093	0,00080	9	93	0,0090	0,00054	6	90
	0,0200	0,0180	0,00240	13	90	0,0176	0,00221	13	88
ДДД	0,0020	0,0023	0,00031	13	117	0,0023	0,00031	13	117
	0,0100	0,0092	0,00062	7	92	0,0102	0,00075	7	102
	0,0200	0,0206	0,00064	3	103	0,0208	0,00262	13	104
ДДТ	0,0020	0,0024	0,00035	15	119	0,0023	0,00026	11	115
	0,0100	0,0092	0,00039	4	92	0,0090	0,00050	6	90
	0,0200	0,0191	0,00133	7	96	0,0216	0,00328	15	108
ДДЕ	0,0020	0,0021	0,00021	10	106	0,0022	0,00023	10	111
	0,0100	0,0089	0,00033	4	89	0,0096	0,00035	4	96
	0,0200	0,0197	0,00060	3	99	0,0205	0,00235	11	102

Таблица 5. Правильность (Rec, %) и прецизионность (RSD, %) методики (inter-day)

Table 5. Recovery (Rec, %) and precision (RSD, %) of the method (inter-day)

Пестицид	Содержание, мг/кг	Inter-day (n=10)			
		\bar{x}_{av} , мг/кг	SD_r	RSD, %	Rec, %
α -ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00024	11	107
	0,0100	0,0089	0,00029	3	89
	0,0200	0,0201	0,00115	6	100
β -ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00021	10	107
	0,0100	0,0093	0,00108	12	93
	0,0200	0,0207	0,00127	6	103
γ -ГХЦГ	0,0020	0,0021	0,00015	7	106
	0,0100	0,0088	0,00042	5	88
	0,0200	0,0201	0,00118	6	101
Гептахлор	0,0020	0,0024	0,00033	14	120
	0,0100	0,0086	0,00049	6	86
	0,0200	0,0176	0,00262	15	88
Альдрин	0,0020	0,0022	0,00023	10	109
	0,0100	0,0092	0,00073	8	92
	0,0200	0,0193	0,00118	6	96
Гексахлор бензол	0,0020	0,0023	0,00031	14	116
	0,0100	0,0093	0,00080	9	93
	0,0200	0,0180	0,00240	13	90
ДДД	0,0020	0,0023	0,00031	13	117
	0,0100	0,0092	0,00062	7	92
	0,0200	0,0206	0,00064	3	103
ДДТ	0,0020	0,0024	0,00035	15	119
	0,0100	0,0092	0,00039	4	92
	0,0200	0,0191	0,00133	7	96
ДДЕ	0,0020	0,0021	0,00021	10	106
	0,0100	0,0089	0,00033	4	89
	0,0200	0,0197	0,00060	3	99

Практическое использование валидированной методики.

Валидированная методика применена для контроля содержания ХОП в пищевой продукции. Проведен анализ 51 образца пищевой продукции, реализуемой на территории Республики Беларусь (таблица 6).

Таблица 6. Результаты исследований пищевой продукции хлороорганических пестицидов

Table 6. Results of studies of food products for the content of organochlorine pesticides

Образец	Количество исследований	Общее содержание ХОП в пищевой продукции, мг/кг
Зерно (пшеница, ячмень, овес)	24	До 0,0034
Мука пшеничная, ржаная	19	Отсутствуют
Мука для детского питания (рисовая, кукурузная, гречневая)	8	Отсутствуют
Итого	51	-

Установлено, что общее содержание ХОП в зерне (пшеница, ячмень, овес) достигало 0,0034 мг/кг, в муке (пшеничная, ржаная), а также в муке для детского питания (рисовая, кукурузная, гречневая) хлорорганические пестициды отсутствовали.

Следует отметить, что содержание ХОП во всех исследованных образцах ниже максимально допустимого уровня, установленного в требованиях [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований валидирован метод количественного определения 9 хлорорганических пестицидов (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, альдрин, гептахлор, гексахлорбензол) в зерне и муке с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии, разработаны условия хроматографирования. Установлены показатели правильности в интервале 88 – 119%, прецизионности – 3 – 16%, LOD (предел обнаружения) – 0,0003 – 0,0011 мг/кг, LOQ (предел количественного определения) – 0,0011 – 0,0034 мг/кг. Получены удовлетворительные результаты по всем валидационным показателям. Данная методика позволяет с высокой точностью и чувствительностью определять хлорорганические пестициды и осуществлять контроль за их содержанием в зерне и мукомольной продукции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Kiwango, P. A., Kassim, N., Kimanya, M. E. (2020). Household vegetable processing practices influencing occurrence of pesticide residues in ready-to-eat vegetables. *Journal of Food Safety*, 40(1). <https://doi.org/10.1111/jfs.12737>
2. Tarmure, S., Alexescu, T. G., Orasan, O., Negrean, V., Sitar-Taut, A. V., Coste, S. C., Todea, D. A. (2020) Influence of pesticides on respiratory pathology - a literature review. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 27(2), 194–200. <https://doi.org/10.26444/aaem/121899>
3. Jirsova, S. (2018) The effect of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides on human reproduction. *Ceska Gynekologie-Czech Gynaecology*, 83(5), 380–384.
4. ТР ТС 015/2011. *О безопасности зерна*. Минск, 2013. 26 с.
5. Li, G. J., Zhang, X., Liu, T. T., Fan, H. X., Liu, H. C., Li, S. Y., Wang, D. W., Ding, L. (2021). Dynamic microwave-assisted extraction combined with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop for the analysis of organochlorine pesticides in grains followed by GC. *Food Science and Human Wellness*, 10(3), 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2021.02.029>
6. Dimitrova, R.T., Stoykova, II, Yankovska-Stefanova, T.T., Yaneva, S.A., Stoyanchev, T.T. (2018). Development of analytical method for determination of organochlorine pesticides residues in meat by GC-ECD. *Revue De Medecine Veterinaire*, 169(4–6), 77–86.

7. Wang, Y., Ye, Q., Yu, M. H., Zhang, X. J., Deng, C. H. (2020). Sulfonic acid-based metal organic framework functionalized magnetic nanocomposite combined with gas chromatography-electron capture detector for extraction and determination of organochlorine. *Chinese Chemical Letters*, 31(7), 1843–1846. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.02.054>
8. Martel, A. C., Mangoni, P., Gastaldi-Thiery, C. (2018). Validation of a multiresidue method for the determination of pesticides in honeybees by gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(1), 31–44. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1426754>
9. Mardani, A., Mogaddam M. R. A., Farajzadeh, M. A., Mohebbi, A., Nemati, M., Torbati, M. (2020). A three-phase solvent extraction system combined with deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of some organochlorine pesticides in cocoa samples prior to gas chromatography with electron capture detection. *Journal of Separation Science*, 43(18), 3674–3682. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000507>
10. Asati, A., Satyanarayana, G. N. V., Srivastava, V. T., Patel, D. K. (2018). Determination of organochlorine compounds in fish liver by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of organic droplet coupled with gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 1561, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.035>
11. Sun, P., Cui, Y. H., Yan, R., Lian, Y. F. (2021). Determination of organochlorine pesticides in water using GC combined with dispersive solid-phase extraction with single-walled carbon nanotubes. *Acta Chromatographica*, 33(2), 202–207. <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00840>
12. Rezaei, F., Hosseini, M.-R. M. (2011). New method based on combining ultrasonic assisted miniaturized matrix solid-phase dispersion and homogeneous liquid-liquid extraction for the determination of some organochlorinated pesticides in fish. *Analytica chimica acta*, 702(2), 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.008>
13. Kaur, R., Rani, S., Malik, A. K., Kabir, A., Furton, K. G., Samanidou, V. F. (2019). Rapid Monitoring of Organochlorine Pesticide Residues in Various Fruit Juices and Water Samples Using Fabric Phase Sorptive Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Molecules*, 24(6). <https://doi.org/10.3390/molecules24061013>
14. Phosiri, P., Burakham, R. (2021). Deep eutectic solvent-modified mixed iron hydroxide-silica: Application in magnetic solid-phase extraction for enrichment of organochlorine pesticides prior to GC-MS analysis. *Journal of Separation Science*, 44(19), 3636–3645. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100329>
15. Li, J., Li, H., Zhang, W. J., Wang, Y. B., Su, Q., Wu, L. (2018). Hollow Fiber-Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Environmental and Food Matrices. *Food Analytical Methods*, 11(3), 883–891. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1053-5>
16. Szarka, A., Bucikova, K., Kostic, I., Hrouzkova, S. (2020). Development of a Multiresidue QuEChERS-DLLME-Fast GC-MS Method for Determination of Selected Pesticides in Yogurt Samples. *Food Analytical Methods*, 13(10), 1829–1841. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01809-0>
17. Ozdemir, C., Ozdemir, S., Oz, E., Oz, F. (2019). Determination of organochlorine pesticide residues in pasteurized and sterilized milk using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(11). <https://doi.org/10.1111/jfpp.14173>
18. Kang, H. S., Kim, M., Kim, E. J., Choe, W. J. (2020). Determination of 66 pesticide residues in livestock products using QuEChERS and GC-MS/MS. *Food Science and Biotechnology*, 29(11), 1573–1586. <https://doi.org/10.1007/s10068-020-00798-4>
19. Mandal, S., Poi, R., Bhattacharyya, S., Ansary, I., Roy, S. D., Hazra, D. K., Karmakar, R. (2020). Multiclass Multipesticide Residue Analysis in Fish Matrix by a Modified QuEChERS Method Using Gas Chromatography with Mass Spectrometric Determination. *Journal of Aoac International*, 103(1), 62–67. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.19-0205>

20. Mandal, S., Poi, R., Ansary, I., Hazra, D. K., Bhattacharyya, S., Karmakar, R. (2020). Validation of a modified QuEChERS method to determine multiclass multipesticide residues in apple, banana and guava using GC-MS and LC-MS/MS and its application in real sample analysis. *Sn Applied Sciences*, 2(2). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1990-2>
21. Ahmad, Y. H., Khulod, I. H. (2020). Development and methods of validation for measurement of pesticides in muscle tissue using gas chromatography based modified analytical QuEChERS approach. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(1), 275–288. http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1801_275288
22. Salemi, A., Khaleghifar, N., Mirikaram, N. (2019). Optimization and comparison of membrane-protected micro-solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for organochlorine pesticides using three different sorbents. *Microchemical Journal*, 144, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.011>
23. Wang, W., Li, Z., Zhang, S., Yang, X., Zang, X., Wang, C., Wang, Z. (2019). Triazine-based porous organic framework as adsorbent for solid-phase microextraction of some organochlorine pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1602, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.001>
24. Quan, C., Li, S., Tian, S., Xu, H., Lin, A., Gu, L. (2004). Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in ginseng. *The Journal of supercritical fluids*, 31(2), 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.003>
25. Gonzalez-Curbelo, M. A., Socas-Rodriguez, B., Herrera-Herrera, A. V., Gonzalez-Salamo, J., Hernandez-Borges, J., Rodriguez-Delgado, M. A. (2015). Evolution and applications of the QuEChERS method. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 71, 169–185. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.012>
26. Bruce-Vanderpuije, P., Megson, D., Ryu, S. H., Choi, G. H., Park, S. W., Kim, B. S., Kim, J. H., Lee, H. S. (2021). A comparison of the effectiveness of QuEChERS, FaPEX and a modified QuEChERS method on the determination of organochlorine pesticides in ginseng. *Plos One*, 16(1). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0246108>
27. СТБ EN 15662-2017. Продукция пищевая растительного происхождения. Определение остатков пестицидов с применением ГХ-МС и/или ЖХ-МС/МС после экстракции/разделения ацетонитрилом и очистки с применением дисперсионной ТФЭ. Метод QuEChERS. М., 2017. 94 с.
28. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
29. Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Guidance for Industry
30. SANTE 11312/2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

References:

1. Kiwango, P.A., Kassim, N., & Kimanya, M.E. (2020). Household vegetable processing practices influencing occurrence of pesticide residues in ready-to-eat vegetables. *Journal of Food Safety*, 40(1). <https://doi.org/10.1111/jfs.12737>
2. Tarmure, S., Alexescu, T.G., Orasan, O., Negrean, V., Sitar-Taut, A.V., Coste, S.C., & Todea, D.A. (2020) Influence of pesticides on respiratory pathology - a literature review. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 27(2), 194–200. <https://doi.org/10.26444/aaem/121899>
3. Jirsova, S. (2018) The effect of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides on human reproduction. *Ceska Gynekologie-Czech Gynaecology*, 83(5), 380–384.
4. CU TR 015/2011. About grain safety. Minsk, 2013, 26 p. (in Russ.).
5. Li, G. J., Zhang, X., Liu, T. T., Fan, H. X., Liu, H. C., Li, S. Y., Wang, D. W., & Ding, L. (2021). Dynamic microwave-assisted extraction combined with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop for the analysis of organochlorine pesticides in

grains followed by GC. *Food Science and Human Wellness*, 10(3), 375–382.

<https://doi.org/10.1016/j.fshw.2021.02.029>

6. Dimitrova, R.T., Stoykova, II, Yankovska-Stefanova, T.T., Yaneva, S.A., & Stoyanchev, T.T. (2018). Development of analytical method for determination of organochlorine pesticides residues in meat by GC-ECD. *Revue De Medecine Veterinaire*, 169(4–6), 77–86.
7. Wang, Y., Ye, Q., Yu, M.H., Zhang, X.J., & Deng, C.H. (2020). Sulfonic acid-based metal organic framework functionalized magnetic nanocomposite combined with gas chromatography-electron capture detector for extraction and determination of organochlorine. *Chinese Chemical Letters*, 31(7), 1843–1846. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.02.054>
8. Martel, A.C., Mangoni, P., & Gastaldi-Thiery, C. (2018). Validation of a multiresidue method for the determination of pesticides in honeybees by gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(1), 31–44. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1426754>
9. Mardani, A., Mogaddam M.R.A., Farajzadeh, M.A., Mohebbi, A., Nemati, M., & Torbati, M. (2020). A three-phase solvent extraction system combined with deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of some organochlorine pesticides in cocoa samples prior to gas chromatography with electron capture detection. *Journal of Separation Science*, 43(18), 3674–3682. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000507>
10. Asati, A., Satyanarayana, G.N.V., Srivastava, V.T., & Patel, D.K. (2018). Determination of organochlorine compounds in fish liver by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of organic droplet coupled with gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 1561, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.035>
11. Sun, P., Cui, Y.H., Yan, R., & Lian, Y.F. (2021). Determination of organochlorine pesticides in water using GC combined with dispersive solid-phase extraction with single-walled carbon nanotubes. *Acta Chromatographica*, 33(2), 202–207. <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00840>
12. Rezaei, F., & Hosseini, M.-R. M. (2011). New method based on combining ultrasonic assisted miniaturized matrix solid-phase dispersion and homogeneous liquid-liquid extraction for the determination of some organochlorinated pesticides in fish. *Analytica chimica acta*, 702(2), 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.008>
13. Kaur, R., Rani, S., Malik, A.K., Kabir, A., Furton, K.G., & Samanidou, V.F. (2019). Rapid Monitoring of Organochlorine Pesticide Residues in Various Fruit Juices and Water Samples Using Fabric Phase Sorptive Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Molecules*, 24(6). <https://doi.org/10.3390/molecules24061013>
14. Phosiri, P., Burakham, R. (2021). Deep eutectic solvent-modified mixed iron hydroxide-silica: Application in magnetic solid-phase extraction for enrichment of organochlorine pesticides prior to GC-MS analysis. *Journal of Separation Science*, 44(19), 3636–3645. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100329>
15. Li, J., Li, H., Zhang, W.J., Wang, Y.B., Su, Q., Wu, L. (2018). Hollow Fiber-Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Environmental and Food Matrices. *Food Analytical Methods*, 11(3), 883–891. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1053-5>
16. Szarka, A., Bucikova, K., Kostic, I., & Hrouzkova, S. (2020). Development of a Multiresidue QuEChERS-DLLME-Fast GC-MS Method for Determination of Selected Pesticides in Yogurt Samples. *Food Analytical Methods*, 13(10), 1829–1841. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01809-0>
17. Ozdemir, C., Ozdemir, S., Oz, E., & Oz, F. (2019). Determination of organochlorine pesticide residues in pasteurized and sterilized milk using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(11). <https://doi.org/10.1111/jfpp.14173>

18. Kang, H.S., Kim, M., Kim, E.J., & Choe, W.J. (2020). Determination of 66 pesticide residues in livestock products using QuEChERS and GC-MS/MS. *Food Science and Biotechnology*, 29(11), 1573–1586. <https://doi.org/10.1007/s10068-020-00798-4>
19. Mandal, S., Poi, R., Bhattacharyya, S., Ansary, I., Roy, S.D., Hazra, D.K., & Karmakar, R. (2020). Multiclass Multipesticide Residue Analysis in Fish Matrix by a Modified QuEChERS Method Using Gas Chromatography with Mass Spectrometric Determination. *Journal of Aoac International*, 103(1), 62–67. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.19-0205>
20. Mandal, S., Poi, R., Ansary, I., Hazra, D. K., Bhattacharyya, S., & Karmakar, R. (2020). Validation of a modified QuEChERS method to determine multiclass multipesticide residues in apple, banana and guava using GC-MS and LC-MS/MS and its application in real sample analysis. *Sn Applied Sciences*, 2(2). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1990-2>
21. Ahmad, Y.H., & Khulod, I.H. (2020). Development and methods of validation for measurement of pesticides in muscle tissue using gas chromatography based modified analytical QuEChERS approach. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(1), 275–288. http://dx.doi.org/10.15666/aecer/1801_275288
22. Salemi, A., Khaleghifar, N., Mirikaram, N. (2019). Optimization and comparison of membrane-protected micro-solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for organochlorine pesticides using three different sorbents. *Microchemical Journal*, 144, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.011>
23. Wang, W., Li, Z., Zhang, S., Yang, X., Zang, X., Wang, C., & Wang, Z. (2019). Triazine-based porous organic framework as adsorbent for solid-phase microextraction of some organochlorine pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1602, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.001>
24. Quan, C., Li, S., Tian, S., Xu, H., Lin, A., & Gu, L. (2004). Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in ginseng. *The Journal of supercritical fluids*, 31(2), 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.003>
25. Gonzalez-Curbelo, M. A., Socas-Rodriguez, B., & Herrera-Herrera, A. V., Gonzalez-Salamo, J., Hernandez-Borges, J., Rodriguez-Delgado, M. A. (2015). Evolution and applications of the QuEChERS method. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 71, 169–185. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.012>
26. Bruce-Vanderpuije, P., Megson, D., Ryu, S.H., Choi, G.H., Park, S.W., Kim, B.S., Kim, J.H., & Lee, H.S. (2021). A comparison of the effectiveness of QuEChERS, FaPEX and a modified QuEChERS method on the determination of organochlorine pesticides in ginseng. *Plos One*, 16(1). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0246108>
27. STB EN 15662-2017. Foods of plant origin. Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method]. Minsk: BelGISS, 2017. 94 p. (in Russ.).
28. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
29. Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Guidance for Industry.
30. SANTE 11312/2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23017

Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования бентонитовой глины из месторождения Алпоид в Республике Азербайджан

М. К. Исмаилова¹✉, И. И. Мустафаев¹

¹Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Республика Азербайджан, Баку, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 04.08.2022 г.; после доработки: 25.10.2022 г.; принята в печать: 31.10.2022 г.

Аннотация – Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии были исследованы элементный состав, химическое и электронное состояния атомов на поверхности бентонитовых глин месторождения Алпоид в Республике Азербайджан. Показано, что состав поверхности наночастиц довольно значительно отличается от состава материала бентонита в объеме. Результаты исследований подтверждают перспективность изучения элементного состава глины предложенными методами.

Ключевые слова: месторождения, бентонитовая глина, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность, РФЭ-спектры, элементный состав.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23017

Application of X-ray photoelectron spectroscopy for the study of bentonite clay from the Alpoid deposit in the Republic of Azerbaijan

Mehpara K. Ismayilova¹✉, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: August 4, 2022; Revised: October 25, 2022; Accepted: October 31, 2022

Abstract – The elemental composition, chemical and electronic states of atoms on the surface of bentonite clays of the Alpoid deposit (Republic of Azerbaijan) were studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy. It is shown that the composition of the surface of nanoparticles is quite different from the composition of the bentonite material in the bulk. The research results confirm the prospects of studying the elemental composition of clay by the proposed methods.

Keywords: deposits, bentonite clays, X-ray photoelectron spectroscopy, surface, XPS spectra, elemental composition.

ВВЕДЕНИЕ

Добыча и переработка высококачественных бентонитовых глин в Азербайджане происходит почти 50 лет. Их используют в основном для нужд металлургии, а также добычи и переработки нефти. Такое сырье имеет устойчивый спрос в промышленности. Разведанные мировые запасы бентонитовых глин превышают 5,5 млрд тонн, из которых почти 44% приходится на Китай, около 15% – на США и около 7% – на Турцию. Большинство крупных месторождений содержит щелочноземельные бентониты, однако промышленностью востребованы высококачественные щелочные бентониты, которые встречаются довольно редко и в основном сосредоточены в месторождениях вулканического и гидротермального происхождения. Наиболее крупными запасами таких щелочных бентонитов обладают США, Турция и Азербайджан. При этом в Азербайджане на месторождении Алпоид Газахского района они добываются открытым карьерным методом, что встречается крайне редко, и является значительным конкурентным преимуществом [1]. Для контроля качества глин обычно используются спектроскопические методы [2–6].

Бентонитовые глины являются очень интересным экологически чистым материалом. В их составе содержится не менее, чем 60–70% минералов группы монтмориллонита, обладающие высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью. Высокая сорбционная способность бентонитов используется для приготовления катализаторов крекинга нефти, для очистки нефтяных, растительных и животных масел, сточных вод, а также они активно применяются в сельском хозяйстве для улучшения агрохимических свойств почвы и в качестве аккумуляторов минеральных удобрений. Таким образом, актуальным является применение новых методов исследования бентонитовых глин.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) считается одновременно одним из самых сложных, но и самых востребованных современных методов анализа различных материалов. Так, за последние несколько лет, она прочно вошла в список методов, которые наиболее часто используются для анализа наноматериалов и определения их характеристик [7–9]. Кроме поверхностных факторов важнейшую роль в них играют квантовые эффекты [8].

Информация, которая может быть получена при помощи этого метода, зачастую уникальна. Новые методы позволяют преодолеть недостатки традиционных методов и принципиально улучшить ее характеристики.

РФЭС – количественная спектроскопическая методика, которая позволяет определить элементный состав, эмпирическую формулу, химическое и электронное состояние различных элементов на поверхности практически любого материала.

В настоящий момент рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее часто и эффективно используемых методов исследования поверхности твердых тел [10, 11] и может быть полезна для исследования каталитических свойств бентонитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью современного рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Thermo Scientific Escalab 250Xi были изучены изменения состава и химического состояния поверхностных атомов бентонита. Для получения спектров поверхность образцов облучали рентгеновским излучением (обычно с энергией до 1,5 кэВ) и измеряли кинетическую энергию и количество эмитированных при этом электронов. Для облучения использовались рентгеновские пушки (с монохроматором или без), а для измерения энергии и количества электронов – электронные энергоанализаторы. Все исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума. Предоставленный для анализа образец представлял собой сыпучий мелкодисперсный порошок светло-серого цвета. Для проведения анализа порошок впрессовывали в специальный проводящий двусторонний медный скотч и закрепляли на держателе. Для получения спектров использовались источник монохроматизированного рентгеновского излучения Al K α (1486.6 эВ) и ионно-электронная компенсационная пушка.

Полученные спектры описывали смешанными функциями Гаусса-Лоренца (так называемые функции Фойта) в специализированном ПО Advantage (ARL PERFORM'X, Thermo Scientific) для расчета концентрации элементов на поверхности. Средняя глубина анализа при использовании данного метода составила около 10 нм, т.е. проводился анализ поверхности наночастиц. Таким образом, получаемая информация всегда относилась к поверхности материала.

В работе [12] определен размер кристаллитов бентонита из Алпоевского месторождения при помощи метода DLS. Образец сырой бентонитовой глины, использованный в этих экспериментах, имеет наноструктурированную композицию с размером частиц в диапазоне $55 \leq d[\text{нм}] \leq 175 \text{ нм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФЭС был получен приведенный ниже обзорный РФЭС-спектр образца нанобентонита (рис. 1).

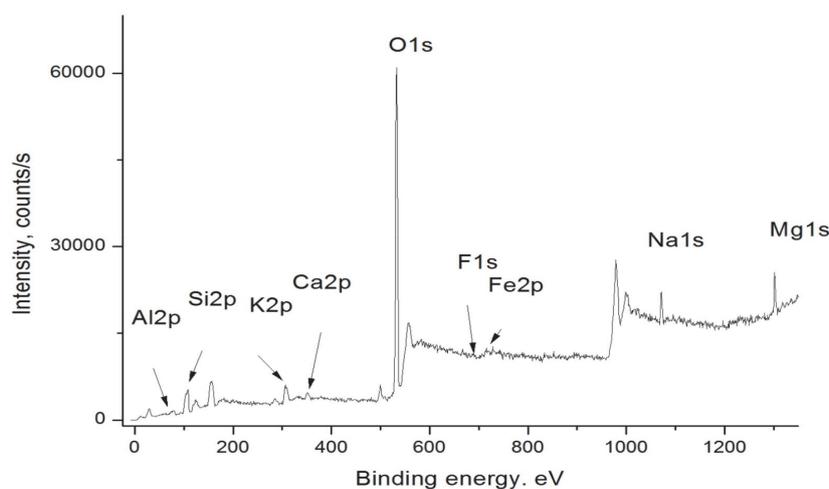


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр образца нанобентонита.

Fig. 1. Panoramic XPS spectrum of a nanobentonite sample

В нижеприведенной диаграмме (рис. 2) представлены результаты расчета концентраций элементов, входящих в состав образца.

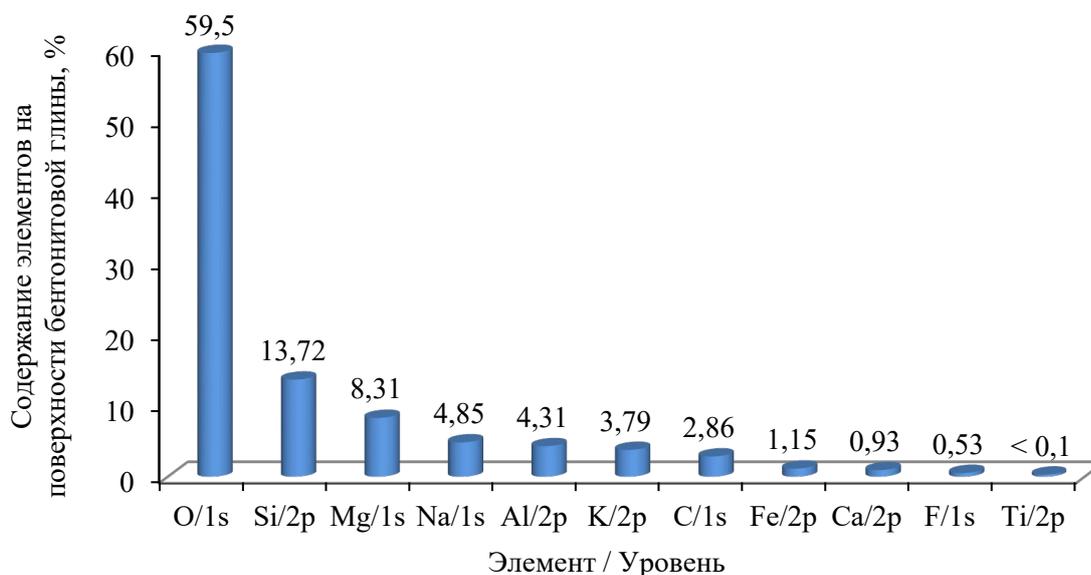


Рис. 2. Количественный состав элементов поверхности нанобентонита.

Fig. 2. Quantitative composition of nanobentonite surface elements.

В результате проведения анализа при помощи метода РФЭС было показано, что образец представляет собой алюмосиликат. Соотношение кремния к алюминию составляет 3,18 (с точки зрения РФЭС спектры напоминают каолин, серпентин и т.д.). При этом на поверхности образца имеется достаточно большое количество магния, натрия, калия, некоторое количество железа и кальция, а также возможны примеси других элементов. Невысокий предел обнаружения (порядка 0,05 ат.%) не позволяет определить наличие рассеянных примесей в составе образца. Глины, в состав которых входят минералы группы монтмориллонита отличаются от других меньшим содержанием кремнезема (51–67%) и большим глинозема (15–38%), т.е. соотношение кремнезема к глинозему составляет 3,4–1,7 [13]. На основе проведенных исследований можно сказать что, в состав наноглины входят минералы группы монтмориллонита.

Для того, чтобы сравнить состав поверхности и объема образца (что может влиять на уникальные свойства нанобентонита), был также использован метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

В результате был получен химический состав объемного материала при помощи метода функциональных параметров. На рисунке 3 представлен химический состав исследуемого образца нанобентонита (без учета кислорода).

На рисунке 4 представлено сравнение химического состава поверхности и усредненного состава нанобентонита. Из рис. 4. видно, что состав наночастиц в целом довольно значительно отличается от состава их поверхности, полученного при помощи метода РФЭС.

В частности, содержание элементов на поверхности выше:

- Магния в 6,7 раза,
- Натрия в 4,6 раза,
- Кальция в 4,8 раза,
- Калия в 28 раз по сравнению с усредненным составом материала.

Это может быть связано с поверхностной сегрегацией, наблюдаемой во многих нанодисперсных системах, и может оказывать влияние на свойства наноматериала по сравнению с обычным материалом с частицами микронных размеров.

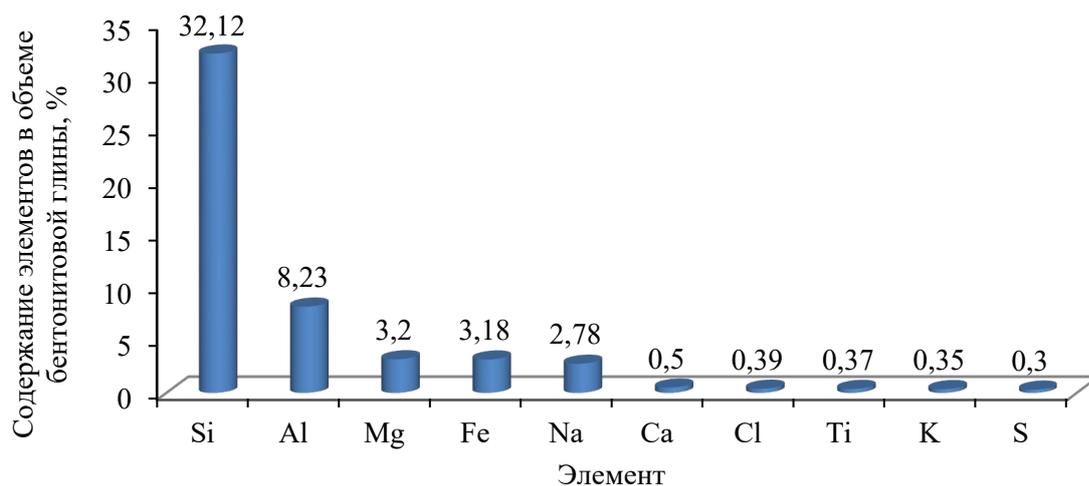


Рис. 3. Результаты определения химического состава материала нанобентонита (объемный анализ). *Примечание:* Содержание Zr, Pb, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga, Rb составило < 0,1% и на рисунке не представлено.

Fig. 3. Results of determination of the chemical composition of the nanobentonite material (volumetric analysis). Note: The content of Zr, Pb, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga, Rb was < 0.1% and is not shown in the figure.

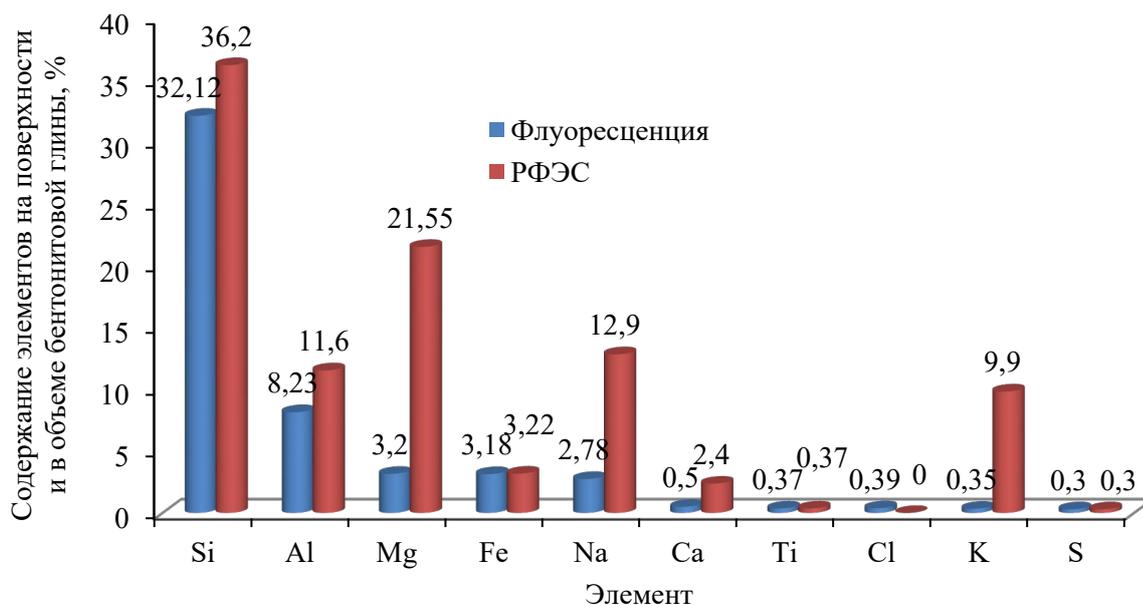


Рис. 4. Сравнение данных анализа состава поверхности и усредненного состава материала

Fig. 4. Comparison of the analysis data of the surface composition and the average composition of the material

ВЫВОДЫ

При использовании метода РФЭС без травления анализ поверхности является неразрушающим, в отличие от других поверхностно-чувствительных методов, таких как вторичная ионная масс-спектрометрия.

Полученные спектры описаны смешанными функциями Гаусса-Лоренца (функциями Фойта) для расчета концентрации элементов на поверхности. В результате был получен химический состав нанобентонита.

Проведено сравнение данных анализа состава поверхности и усредненного состава материала. При помощи РФЭС выявлено что, содержание магния, натрия, кальция и калия на поверхности и в объеме нанобентонита значительно отличается, а так же элементы – S, Cl, Zr, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga и Rb на поверхности не обнаружены.

Результаты исследований показывают перспективность изучения элементного и химического состава нанобентонита методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии для идентификации месторождений глин. Бентониты даже одного минералогического типа различаются между собой генетически.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Содикова Ш.А., Махкамова Д.Н., Усмонова З.Т.(2019). Бентонитовая глина, её физико-химическая характеристика и применение в народном хозяйстве. *Universum: технические науки*, 6(63). <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7515> (дата обращения: 20.10.2022).
2. Qiao Z., Liu Z., Zhang S. et al. (2020). Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Applied Clay Science*, 187, 105491. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105491>
3. Veiskarami M., Sarvi M., Mokhtari A. (2018). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied clay Science*, 120, 111–120.
4. Alishah L., Valenzuela M. S. (2018), Faroog M. et al. Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite. *Applied clay science*, 162, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.001>
5. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radiocatalytic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum “Nuclear science and technologies”*. Almaty.: RGP IYF. P. 186.
6. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus - 2022”*. М.: Amirit Saratov. P. 298.
7. Мальцева П.П. (2008). *Нанотехнологии. Наноматериалы, Наносистемная техника*. М.: Техносфера.
8. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. (2008). Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. *Рос. хим. журн.*, 52(2), 92–112.
9. Третьякова Ю.Д. (2008). *Нанотехнологии. Азбука для всех*. М.: ФИЗМАТЛИТ.

10. Бриггс Д., Сих М.П.(1987). *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. М.: Мир.
11. Мазалов Л.Н. (2003). *Рентгеновские спектры*. Новосибирск.: ИНХ СО РАН.
12. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
13. Эйгенсон А.С. *Переработка сернистых нефтей* (1959). Л.: Гос. НТИ

References:

1. Sodikova Sh.A., Makhkamova D.N., Usmonova Z.T. (2019). Bentonite clay, its physical and chemical characteristics and application in the national economy. *Universum: technicheskiye nauki = Universum: technical science*, 6(63) (in Russ.). <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7515> (accessed 20.10.2022)
2. Qiao Z., Liu Z., Zhang S. et al. (2020). Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Applied Clay Science*, 187, 105491. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105491>
3. Veiskarami M., Sarvi M., Mokhtari A. (2018). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied clay Science*, 120, 111–120.
4. Alishah L., Valenzuela M. S., Faroog M. et al. (2018). Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite. *Applied clay science*, 162, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.001>
5. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radiocatalytic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum “Nuclear science and technologies”*. Almaty: RGP IYF. P. 186.
6. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus- 2022”*. М.: Amirit Saratov. P. 298.
7. Maltseva P.P. (2008). *Nanotechnologies. Nanomaterials, Nanosystem technology*. М.: Technosphere (in Russ.).
8. Shtykov S.N., Rusanova T.Yu. (2008). Nanomaterials and nanotechnologies in chemical and Biochemical sensors: possibilities and applications. *Rossiiski Khimicheskii Zhurnal* , 52(2), 92–112 (in Russ.).
9. Tretyakova Yu.D. (2008) .*Nanotechnologies. ABC for everyone*. М.:FIZMATLIT (in Russ.).
10. Briggs D., Seeh M.P. (1987). *Surface analysis by Auger and X-ray methods photoelectron spectroscopy*. М.: Mir (in Russ.).
11. Mazalov L.N. (2003). *X-ray spectra*. Novosibirsk: INCH SO RAN(in Russ.).
12. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
13. Eigenson A.S. *Processing of sulphurous oils* (1959). L.: Gos.NTI (in Russ.).



Административные меры по обеспечению химической безопасности

УДК 622.276:614.8:34

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23018

Нормативно-правовые основы в области предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: анализ изменений и пути взаимодействия*О. А. Тучкова¹✉, Л. И. Хайруллина¹, И. Р. Хайруллин¹, В. С. Гасилов¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 27.09.2022 г.; после доработки: 26.10.2022 г.; принята в печать: 02.11.2022 г.

Аннотация – На сегодняшний день, когда технологический процесс развивается и совершенствуется с каждым днем, доля промышленных объектов, которые используют в своем технологическом процессе различные опасные вещества, неуклонно растет. К таким веществам относят нефть, а также нефтепродукты. Разливы нефти и нефтепродуктов в результате различных аварийных ситуаций наносят очень серьезный вред окружающей среде и колоссальный материальный ущерб самому предприятию. Поэтому государством для недопущения таких ситуаций, а также своевременному реагированию на случившиеся аварии предусмотрена разработка, утверждение и согласование в установленном порядке планов по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов (План ЛРН). В статье обобщены имеющиеся на сегодняшний день изменения законодательства по Планам ЛРН, проанализированы имеющиеся в открытом доступе сведения по вновь разработанным Планам ЛРН. Используя полученные обобщенные данные, подготовлен чек-лист для организаций по разработке и согласованию вышеуказанного документа в Росприроднадзоре.

Ключевые слова: разлив нефти и нефтепродуктов, аварийная ситуация, План ЛРН.

Administrative regulations for ensuring chemical safety

UDC 622.276:614.8:34

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23018

Regulatory Framework in the Field of Oil and Oil Product Spill Prevention and Response: Analysis of Changes and Ways of Interaction*Oksana A. Tuchkova¹✉, Liaisan I. Khairullina¹, Irek R. Khairullin¹, and Vladislav S. Gasilov¹*

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: September 27, 2022; Revised: October 26, 2022; Accepted: November 02, 2022

Abstract – Today, when the technological process is developing and improving every day, the share of industrial facilities that use various hazardous substances in their technological process is

steadily increasing. Such substances include oil, as well as petroleum products. Spills of oil and petroleum products as a result of various accidents cause very serious harm to the environment and colossal material damage to the enterprise. Therefore the Government, in order to prevent such situations as well as to ensure timely response to emergencies that have occurred, provides for development, approval and coordination in the prescribed manner of plans on prevention and liquidation of oil and petroleum product spills (OSR Plan). The article summarizes the currently available changes in the legislation on OSR Plans and analyzes the data on the newly developed OSR Plans that are available in the public domain. Using the summarized data obtained, a checklist for organizations to develop and approve the above document in Rosprirodnadzor was prepared.

Keywords: oil spill and petroleum products, emergency, OSR Plan.

ВВЕДЕНИЕ

Находящиеся в настоящее время на стадии эксплуатации опасные производственные объекты (далее – ОПО) нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств содержат на производственных площадках, а также линейной части магистральных и промысловых трубопроводов большое количество жидких углеводородов – нефть и нефтепродукты (ННП).

Основной опасностью эксплуатации таких ОПО с наличием в технологическом процессе значительного количества ННП является вероятность возникновения различных событий, связанных с выбросом жидких углеводородов из технологического оборудования. В соответствии с Федеральным законом от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» такое событие называется «авария» – разрушение сооружений и (или) технических устройств, применяемых на опасном производственном объекте, неконтролируемый взрыв и (или) выброс опасных веществ [1].

Официальные данные говорят о том, что на территории Российской Федерации только за 2019 год произошло более 17000 аварий, связанных с разливом нефти [2].

Основные причины разливов ННП, называемые специалистами, отражены на схеме 1.

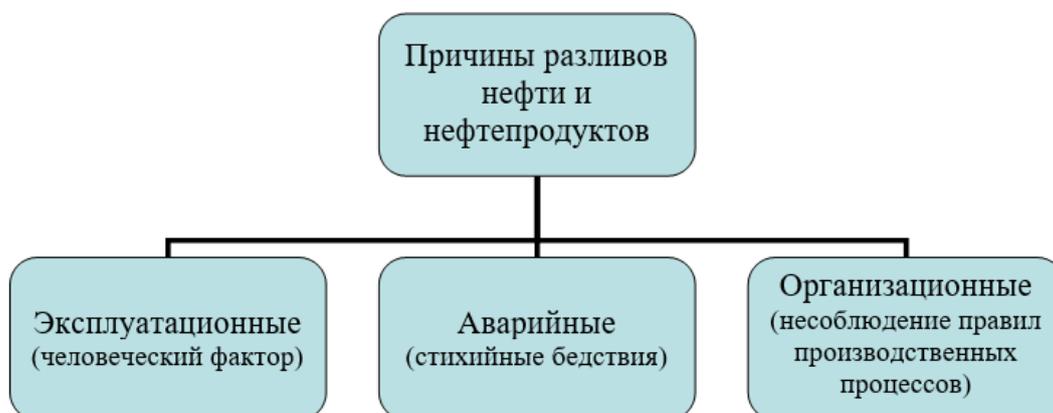


Схема 1. Причины разливов ННП.

Sheme 1. Causes of oil spills and oil products.

Самыми крупными авариями, связанными с крупномасштабными разливами нефти (нефтепродуктов) за 2020 – 2021 г.г. в Российской Федерации, стали:

- авария в Норильске – разлив 20 тыс. тонн топлива 29 мая 2020 г. на территории ТЭЦ-3 Норильско-Таймырской энергетической компании (НТЭК, входит в группу «Норильский никель»);
- разлив 394 тонн нефти на морском терминале Каспийского трубопроводного консорциума (КТК) под Новороссийском [3].

Масштаб негативных последствий аварии определяется количеством углеводородов, обращающихся в технологическом процессе, которое может достигать сотен тысяч кубических метров и приводит к различным последствиям (схема 2).

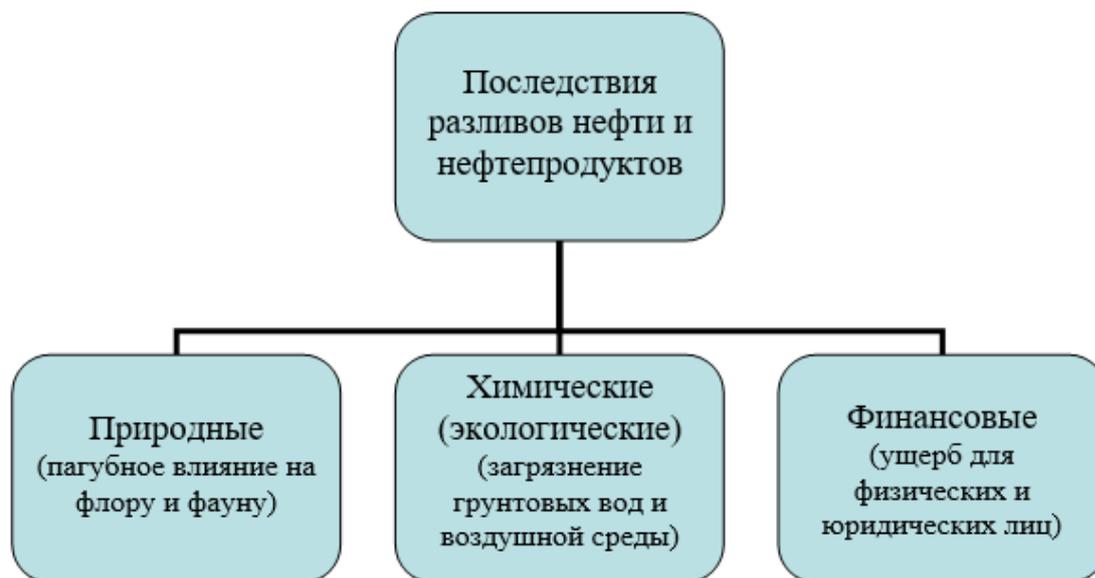


Схема 2. Последствия разливов ННП.

Scheme 2. Consequences of oil spills and oil products.

Нынешнее современное состояние международной политики и ее влияние на положение Российской Федерации, а также постоянное и пристальное внимание как международных, так и российских экспертов к вопросам состояния окружающей природной среды, изменениям климата в целом по планете приводит к тому, что на первый план выходят вопросы, связанные с дальнейшим развитием нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, но с акцентом на снижение количества стихийных бедствий от аварий на подобных объектах и организацией работы по планированию и уменьшению негативного влияния произошедших событий на окружающую среду. При этом большое внимание уделяется вопросам устойчивого развития и балансу решения проблем экономического и экологического характера в интересах всех заинтересованных сторон.

В целях обеспечения готовности к действиям по локализации и ликвидации последствий возможных аварий организация, эксплуатирующая

опасный производственный объект, обязана планировать проведение неотложных мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий в случае превышения количества жидких углеводородов в выбросе опасных веществ, в том числе, разрабатывая планы предупреждения и ликвидации разливов ННП (План ЛРН). Данное требование установлено Постановлением Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 2451 [4].

Требования к процессу обязательной разработки Планов ЛРН согласно нормативно-правовым документам [4] отражены на схеме 3.



Схема 3. Необходимость разработки Планов ЛРН.

Scheme 3. Necessity to develop OSR Plans.

Планы разрабатываются согласно действующему законодательству, при этом учитывается максимально возможный объем разлившихся ННП.

Для достижения наибольшего положительного результата от разработанного в организациях Плана ЛРН 13 июля 2020 г. был опубликован Федеральный закон № 207-ФЗ «О внесении изменений в статью 46 Федерального закона «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации», согласно которому с 1 января 2021 г. введены новые обязанности для лиц, которые осуществляют деятельность по добыче, производству, транспортированию, хранению и реализации ННП [5].

Основные изменения в Планах ЛРН согласно Федеральному закону от 13.07.2020 № 207-ФЗ состоят в следующем:

- введение обязанности разработки Плана ЛРН при осуществлении деятельности по добыче, производству, транспортированию, хранению и реализации ННП на территории РФ (п. 4 ст. 1);

- утверждение Плана ЛРН эксплуатирующей организацией только при условии наличия заключения о готовности эксплуатирующей организации к действиям по локализации и ликвидации разливов ННП, принятого по результатам комплексных учений по подтверждению готовности к действиям по выполнению мероприятий и согласования с Росприроднадзором (п. 6 ст. 1);
- наличие обязанности эксплуатирующей организации по созданию финансового обеспечения осуществления мероприятий Плана ЛРН, которое должно быть подтверждено банковской гарантией; договором страхования; документом о создании одной или несколькими эксплуатирующими организациями резервного фонда (п. 10,11 ст. 1);
- наличие гарантийного письма федерального органа государственной власти, органа власти субъекта РФ или органа местного самоуправления по уплате денежных сумм, необходимых для осуществления мероприятий, предусмотренных Планом ЛРН. Данное изменение существенно увеличивает финансовые обязательства эксплуатирующих организаций (п. 12 ст. 1).

Целью данной статьи является обобщение имеющихся на сегодняшний день изменений в рамках правового поля касательно Планов ЛРН и анализ, имеющейся в открытом доступе информации по вновь разработанным Планам ЛРН. Это, в свою очередь, позволило подготовить так называемый чек-лист для организаций по разработке и согласованию вышеуказанного документа в Росприроднадзоре.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Нормативно-правовые основы разработки Плана ЛРН

Базовым документом, который устанавливает требования к Плану ЛРН на предприятии, является постановление Правительства Российской Федерации от 31.12.2020 г. № 2451 [4]. Однако ряд положений этого документа в связи с последними изменениями требует некоторых пояснений и анализа, который представлен ниже. Для более понятного и обобщенного изложения все изменения и анализ кратко обобщены в представленной ниже таблице 1.

Остановимся подробнее на комплексных учениях по Планам ЛРН. По требованиям действующих нормативных документов, комплексные учения по Планам ЛРН необходимы для подтверждения готовности предприятия к действиям по локализации разливов ННП. Причем такие учения должны проводиться с участием представителей территориальных представительств МЧС РФ или региональных министерств (ведомств); Росприроднадзора; Ростехнадзора; Росморречфлота (для объектов, расположенных на внутренних водных путях); органов государственной власти и местного самоуправления, на территориях которых расположены объекты предприятия, для которого разрабатывается План ЛРН и, конечно же, представителей аварийно-спасательных формирований (АСФ), с которыми заключены договоры на обслуживание объектов предприятия.

Таблица 1. Анализ изменений по Планам ЛРН.
Table 1. Analysis of changes according to OSR Plans.

Наименование пункта анализа	Основное содержание	Дополнительная информация
Критерии определения объектов, для которых требуется разработка Плана ЛРН	<p>Максимальный расчетный объем разливов ННП:</p> <ul style="list-style-type: none"> – свыше 3 тонн и более нефтепродуктов – для объектов, расположенных на сухопутной части территории РФ; – свыше 0,5 тонн и более нефтепродуктов – для объектов, расположенных (эксплуатируемых) на поверхностных водных объектах (включая их водоохранные зоны), за исключением морей и их отдельных частей 	Перечень веществ, относящихся к нефтепродуктам, определяется согласно ГОСТ 26098-84 «Нефтепродукты. Термины и определения» [6]
Уровни Планов ЛРН	Отменены	Должны быть проведены комплексные учения (смотри также пункт «Взаимодействие с аварийно-спасательными формированиями»)
Индивидуальные Планы ЛРН	<p>Разрабатываются:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ для группы ОПО, расположенных на огороженной территории на расстоянии менее 500 метров друг от друга (например, нефтеперерабатывающий завод); ▪ для каждого нефтяного месторождения; ▪ для эксплуатирующей организации: <ul style="list-style-type: none"> - обслуживающей несколько нефтяных месторождений, расположенных на единой огороженной территории; - обслуживающей группу месторождений в одном субъекте РФ [7] 	

Продолжение таблицы 1.

Взаимодействие с аварийно-спасательными формированиями	В Плане ЛРН должна содержаться информация о составе и порядке действий собственных сил и средств или привлеченных на договорной основе аварийно-спасательных служб и (или) аварийно-спасательных формирований, предназначенных для ликвидации разливов ННП, аттестованных в установленном порядке	В свидетельстве аварийно-спасательных служб (формирований) на право ведения аварийно-спасательных работ по ликвидации разливов ННП должен быть прописан максимально возможный объем разлива, с которым им разрешено работать
Обновление Планов ЛРН	С 01.01.2024 г. все организации должны работать по Планам ЛРН, разработанным и утвержденным согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 31.12.2020 г. № 2451 [4]	Планы ЛРН, введенные в действие до 01.01.2021 г., продолжают свое действие до дня истечения срока их действия или до дня утверждения новых Планов ЛРН
Ответственность в области предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов	Соответствующие штрафы за отсутствие системы связи и оповещения о разливах ННП или финансового обеспечения для проведения спасательных работ должностным лицам, индивидуальным предпринимателям и юридическим лицам	За не оповещение властей о разливах ННП может накладываться административное приостановление деятельности организации на срок до 90 суток

Во время учений также отрабатывается порядок действий собственных сил и средств или привлеченных на договорной основе аварийно-спасательных служб, предназначенных для ликвидации разливов ННП, которые аттестованы в установленном порядке и имеют свидетельство об аттестации на право ведения аварийно-спасательных работ, связанных с разливами ННП. Причем в свидетельстве должен быть прописан максимально возможный объем разлива, с которым им разрешено работать (до 100, 100 – 500, 500 – 1000, 1000 – 5000, свыше 5000 тонн). Также согласно требованиям законодательства [8, 9] такие службы должны иметь в наличии оборудованные автотранспортные средства и плавсредства; требуемые для таких ситуаций средства индивидуальной защиты и средства для оказания первой помощи; различные гидравлические инструменты [8]. В обязательном порядке такие службы должны быть оснащены средствами связи и средствами для устранения химически опасных веществ и проведения дегазации.

При этом законодательством четко оговорено, что спасатели должны проходить специальную подготовку, включающую в себя обязательную

практическую часть в виде учений и тренировок и постоянно учувствовать в такого рода учениях и мероприятиях для непрерывного повышения квалификации. Предприятиям при выборе аттестованных аварийно-спасательных служб или аварийно-спасательных формирований для сокращения времени реагирования при разливе ННП необходимо обращать внимание на наличие у них сформированной и развитой сети филиалов и подразделений; развитой транспортной логистики; возможности максимального оперативного реагирования.

По результатам запланированных и проведенных учений формируется заключение, которое утверждается эксплуатирующей организацией и согласовывается всеми органами, принимавшими участие в учениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чек-лист для самопроверки наличия у предприятия мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов ННП

Как уже понятно из вышеизложенного материала, готовность предприятия по локализации и ликвидации последствий возможных аварий с ННП определяется заблаговременным планированием мероприятий с учетом разработанного Плана ЛРН. Главной задачей и целью последнего упомянутого документа является наличие четкого алгоритма всех действий и предпринимаемых мер для того, чтобы своевременно выявить, а лучше предупредить и устранить, различные экстремальные или иные ситуации, которые связаны с утечкой ННП на объектах экономики.

Согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 31.12.2020 г. № 2451 [4] с 2021 года План ЛРН, который определяет действия предприятия в случае аварийной ситуации с разливом ННП, на сегодняшний день контролируется не только МЧС России и организациями, физически ликвидирующими аварии (АСФ), как это было раньше, но и Росприроднадзором [10].

По информации из открытых источников при проведении согласования Росприроднадзор признал ненормативными 98% планов действий по ликвидации разливов ННП. Порядка 300 планов были возвращены на доработку [11]. Меры, которые предусматриваются в Плане ЛРН, должны быть реальными и выполнимыми. Все Планы ЛРН должны быть согласованы с Росприроднадзором до 1 января 2024 года.

Учитывая вышесказанное, в качестве объектов исследования были рассмотрены разработанные Планы ЛРН с целью выявления основных причин получения отказа при согласовании с надзорным органом. Проанализированы выставленные предписания, которые позволили разработать представленный ниже Чек-лист для самопроверки Плана ЛРН.

Все полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Чек-лист для самопроверки мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов
Table 2. Checklist for self-assessment of measures to prevent and eliminate oil and petroleum product spills

№ п/п	Контрольные вопросы	Реквизиты нормативных правовых актов, которыми установлены обязательные требования	Ответы на контрольные вопросы		Доп. информ.
			Да	Нет	
1.	Осуществляются ли юридическим лицом, индивидуальным предпринимателем виды деятельности, для которых необходимо наличие планов предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов?	п. 4 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
2.	Осуществляются ли при наличии плана предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов юридическим лицом, индивидуальным предпринимателем эксплуатация установок, сооружений, трубопроводов, проведение буровых работ при:	п. 4 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
	а) эксплуатации установок, задействованных в реализации технологического процесса?				
	б) разведке углеводородного сырья?				
	в) добыче углеводородного сырья?				
	г) транспортировке нефти и нефтепродуктов?				
д) хранении нефти и нефтепродуктов?					
3.	Имеется ли у юридического лица, индивидуального предпринимателя утвержденный и согласованный федеральным органом исполнительной власти, уполномоченным на осуществление государственного экологического надзора, план предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов?	п.п. 6, 7, ст. 46 ФЗ от 10.01.2012 г. № 7-ФЗ			
4.	Соблюдены ли требования к содержанию плана предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов?	Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 2451			

Продолжение таблицы 2.

5.	Осуществлялось ли внесение изменений в план предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов эксплуатирующей организацией при условии согласования указанных изменений с федеральным органом исполнительной власти, уполномоченным на осуществление государственного экологического надзора?	п. 8 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
6.	Направляла ли эксплуатирующая организация уведомление об утверждении указанного плана в федеральные органы исполнительной власти, определяемые соответственно Президентом Российской Федерации, Правительством Российской Федерации, с приложением утвержденного плана?	п. 7 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
7.	Имеет ли эксплуатирующая организация финансовое обеспечение для осуществления мероприятий, предусмотренных планом предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов? Подтверждением финансового обеспечения осуществления мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов является наличие у эксплуатирующей организации одного из следующих документов:	п.п. 11, 12 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
	а) банковская гарантия уплаты денежных сумм, необходимых для осуществления мероприятий, предусмотренных планом предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов				
	б) договор страхования, обеспечивающий финансирование мероприятий, предусмотренных планом предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов				
	в) документ, подтверждающий создание эксплуатирующей организацией резервного фонда, содержащего денежные средства в объеме, необходимом для осуществления мероприятий, предусмотренных планом предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов				
г) гарантийное письмо федерального органа исполнительной власти, органа исполнительной власти субъекта Российской Федерации или органа местного самоуправления, уполномоченных осуществлять функции и полномочия учредителя или собственника имущества эксплуатирующей организации, по уплате денежных сумм, необходимых для осуществления мероприятий, предусмотренных планом предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов					

Продолжение таблицы 2.

8.	Создана ли эксплуатирующей организацией система связи и оповещения о разливах нефти и нефтепродуктов?	п. 14 ст. 1 ФЗ от 13.07.2020 г. № 207-ФЗ			
9.	Имеются ли в наличии у эксплуатирующей организации нештатные аварийно-спасательные формирования, предназначенные для предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов?	ст. 10 ФЗ от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ; ст. 9 ФЗ от 12.02.1998 г. № 28-ФЗ			
10.	Имеются ли в наличии у эксплуатирующей организации собственные профессиональные аварийно-спасательные службы и (или) аварийно-спасательные формирования, силы и средства постоянной готовности, предназначенные для предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, и (или) привлекаются ли на договорной основе указанные службы и (или) формирования?	ст. 10 ФЗ от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ; ст. 9 ФЗ от 12.02.1998 г. № 28-ФЗ			
	до 500 тонн				
	до 1000 тонн				
	до 5000 тонн				
	свыше 5000 тонн				
11.	Соблюдается ли график проведения комплексных учений по подтверждению готовности эксплуатирующей организации к действиям по локализации и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов?	Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 2451			

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разливы нефти и нефтепродуктов наносят непоправимый и очень серьезный вред окружающей среде вне зависимости от того, где это произошло: на суше или водной поверхности. С процессом предотвращения таких ситуаций, снижением вреда окружающей среде и связана разработка планов по предупреждению и ликвидации аварийных разливов ННП [12]. Они необходимы организациям, использующим в своем технологическом процессе ННП, для выработки алгоритма действий при возникновении разливов и внедрения мер по их предупреждению, а также обеспечения безопасности окружающей среды [13]. Все эти меры также призваны исключить для организации или предприятия вероятность возникновения штрафных санкций.

В настоящее время возникающие при разливах ННП последствия, а вернее их устранение или принятие превентивных мер, все более актуальны не только в Российской Федерации, но и за ее пределами. Это связано с тем, что такого рода разливы ведут к загрязнению наземных и водных экосистем, поэтому основной задачей всех превентивных мер, является, прежде всего, минимизация пагубных последствий такого рода аварий на окружающую среду.

План ЛРН – это, прежде всего документ, который предназначен для практического применения и координации всех участников ликвидации аварийных разливов ННП и обязателен для исполнения. Поэтому процессу его разработки со стороны эксплуатирующей организации необходимо уделить должное и пристальное внимание, особенно в той его части, где определяется достаточность имеющихся на предприятии сил и средств, необходимых для локализации и ликвидации разливов ННП, чтобы максимально предотвратить возможные риски разлива [14]. Большое значение в этом документе также должно быть уделено скорости реагирования персонала, качеству сбора сырья и экологичности применяемых технологий. Заранее продуманные в этом документе действия должны быть направлены на предотвращение загрязнения окружающей среды, а в случае наступления аварийной ситуации – на действия по четко прописанному алгоритму для устранения чрезвычайной ситуации в кратчайшие сроки и минимизацию ее последствий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

1. Федеральный закон от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
2. РБК. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить. <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (дата обращения 10.10.2022).
3. ТАСС. Суд отклонил апелляцию КТК на взыскание 5,3 млрд рублей за разлив нефти под Новороссийском. <https://tass.ru/proisshestviya/15010817> (дата обращения 10.10.2022)

4. Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 2451 «Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».
5. Федеральный закон от 13 июля 2020 г. № 207-ФЗ «О внесении изменений в статью 46 Федерального закона «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».
6. ГОСТ 26098-84 «Нефтепродукты. Термины и определения».
7. ПЛАРН, ППЛРН, ПЛРН. Разработка Планов по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в 2022 году. <https://ecospas.ru/uslugi/plarn-pplrn-plrn-razrabotka-planov-po-preduprezhdeniyu-i-likvidacii-avariynyh-razlivov-nefti> (дата обращения 17.09.2022).
8. Постановление Правительства Российской Федерации от 16 декабря 2020 г. № 2124 «Об утверждении требований к составу и оснащению аварийно-спасательных служб и (или) аварийно-спасательных формирований, участвующих в осуществлении мероприятий по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов».
9. Приказ Министерства транспорта РФ от 27 ноября 2020 г. № 523 «Об утверждении Требований к составу сил и средств постоянной готовности, предназначенных для предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на континентальном шельфе Российской Федерации, во внутренних морских водах, в территориальном море и прилегающей зоне Российской Федерации».
10. ГК «Рустехэксперт». Согласовать ПЛАРН в 2021: миссия выполнима? <https://gk-rte.ru/info/articles/prombez/soglasovat-plarn-v-2021-missiya-vypolnima/> (дата обращения 17.09.2022).
11. Коммерсантъ. Росприроднадзор признал ненормативными 98% планов действий при нефтеразливах. <https://www.kommersant.ru/doc/4847527> (дата обращения 17.09.2022).
12. Бабина Ю.В. (2022). Обязательные требования по предупреждению, локализации и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. *Справочник эколога*, 3, 90–104.
13. Тучкова О.А., Гасилов В.С. (2016). Разливы нефти и нефтепродуктов. Часть 1. Основные положения разработки планов по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. *Вестник технологического университета*, 19(21), 69–72.
14. Рыбаков С.Н., Модин И.Н., Покрашенко С.А., Попов А.А., Рыбаков С.С. (2021). Актуальные вопросы организации системы мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. *Использование и охрана природных ресурсов в России*, 4 (168), 101–107.

References:

1. On industrial safety of hazardous production facilities. Federal law of the Russian Federation of July 21, 1997, No. 116-FL (in Russ.).
2. RBC. Oil spills: why they happen so often and can they be prevented <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (accessed 10.10.2022).
3. TASS. The court dismissed the appeal of the CPC to recover 5.3 billion rubles for the oil spill near Novorossiysk <https://tass.ru/proisshestviya/15010817> (accessed 10.10.2022).
4. Rules for organizing measures to prevent and eliminate spills of oil and oil products on the territory of the Russian Federation, with the exception of the internal sea waters of the Russian Federation and the territorial sea of the Russian Federation. Approved Decree of the Government of the Russian Federation on 31.12.2020, No. 2451 (in Russ.).

5. On Amendments to Article 46 of the Federal Law “On Environmental Protection” and Certain Legislative Acts of the Russian Federation. Federal law of the Russian Federation of July 13, 2020, No. 207-FL (in Russ.).
6. GOST (State Standard) 26098-84. Oil products. Terms and Definitions (in Russ.).
7. OSRP, OSRP, OSRP. Development of Plans for the Prevention and Response to Oil and Oil Product Spills in 2022. <https://ecospas.ru/uslugi/plarn-pplrn-plrn-razrabotka-planov-po-preduprezhdeniyu-i-likvidacii-avariynyh-razlivov-nefti> (дата обращения 17.09.2022).
8. On approval of the requirements for the composition and equipment of emergency rescue services and (or) emergency rescue teams participating in the implementation of oil and oil product spill response measures. Decree of the Government of the Russian Federation of December 16, 2020 No. 2124 (in Russ.).
9. On approval of the Requirements for the composition of forces and means of constant readiness designed to prevent and eliminate spills of oil and oil products on the continental shelf of the Russian Federation, in internal sea waters, in the territorial sea and the adjacent zone of the Russian Federation. Order of the Ministry of Transport of the Russian Federation of November 27, 2020 No. 523 (in Russ.).
10. GC “Rustehekspert”. Agree OSRP in 2021: Mission Possible? <https://gk-rte.ru/info/articles/prombez/soglasovat-plarn-v-2021-missiya-vypolnima/> (accessed 17.09.2022).
11. Kommersant. Rosprirodnadzor recognized 98% of oil spill action plans as non-normative. <https://www.kommersant.ru/doc/4847527> (accessed 17.09.2022).
12. Babina, Yu.V. (2022). Mandatory requirements for the prevention, localization and liquidation of oil and oil products spills. *Spravochnik ekologa = Ecologist's Handbook*, 3, 90–104 (in Russ).
13. Tuchkova, O.A., & Gasilov, V.S. (2016). Oil and petroleum product spills. Part 1. Main provisions for development of oil and petroleum product spill prevention and response plans. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the University of Technology*, 19(21), 69–72 (in Russ).
14. Rybakov, S.N., Modin, I.N., Pokrashenko, S.A., Popov, A.A., & Rybakov, S.S. (2021). Topical issues of organizing a system of measures to prevent and eliminate oil spills and oil products. *Ispol'zovanie i ohrana prirodnih resursov v Rossii = Use and protection of natural resources in Russia*, 4 (168), 101–107 (in Russ).