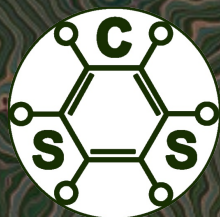


№ 2

ISSN 2541-9811
(online)

декабрь
2023

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 7 № 2 декабрь 2023

Рецензируемый журнал основан в декабре
2016 года. Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Анисимов Александр Владимирович

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

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

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

Берлин Александр Александрович

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

Колмаков Константин Михайлович

– доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Кондратьев Владимир Борисович

– доктор технических наук, генеральный директор,
ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
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;

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

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 7, № 2, декабрь 2023

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ЭКСТРАКТ ИЗ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО (HERACLEUM SOSNOWSKYI MANDEN.) КАК СТИМУЛЯТОР РОСТА МИКРООРГАНИЗМОВ

Д.В. Грузнов, О.А. Грузнова, А.В. Лобанов, Г.Ш. Щербакова, Н.И. Попов, А.Ф. Степнова, Г.З. Казиев, М.И. Дину

8

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОСТРАНСТВО ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

И.К. Журкович, Б.Л. Мильман

23

Технологии ликвидации источников химической опасности

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ РАЗЛИВОВ НЕФТИ АДсорбЦИОННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ НЕФТИ И ВОДЫ. ОБЗОР

Р.А. Исмаилова, Э.Н. Алиев, С.А. Герайбейли

35

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ ШЛАМ-ЛИГНИНА ОАО «БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО КОМБИНАТА» ПОЛИМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Я.Н. Голубева, Т.А. Чеботарева, А.А. Токарева, А.В. Крылов, П.В. Жеглатый

55

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОГЕЛЯ ПЕКТИНА И ОЦЕНКА ЕГО СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ИОНАМИ МЕДИ(II)

В.А. Фомичев, А.В. Лобанов

74

КОЖУРА ГРАНАТА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ АДсорбЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Г.О. Торосян, М.З. Петросян, А.М. Галоян, Н.Р. Оганесян

87

Утилизация и биodeградация отходов

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ БИОМАССЫ И ПЛАСТИКОВ МЕТОДОМ ИХ СОВМЕСТНОГО ПИРОЛИЗА. ОБЗОР

Н.Ю. Ковалева

95

Индикация и идентификация опасных веществ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОДХОДА К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ. АПРОБАЦИЯ НА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

В.Н. Ракитский, Л.Г. Бондарева, Н.Е. Федорова, А.С. Родионов

134

Химическая безопасность пищевой продукции

ВЫЯВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИЙ МЕДА НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

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

153

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА АЛКОГОЛЬНОГО НАПИТКА ДОМАШНЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Ю.Ю. Гайнуллина, И.И. Андреева

166

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 7, Issue 2, December 2023

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

SOSNOWSKY'S HOGWEED EXTRACT (*HERACLEUM SOSNOWSKYI* MANDEN.) AS THE STIMULATOR OF MICROORGANISMS GROWTH

Dmitry V. Gruznov, Olga A. Gruznova, Anton V. Lobanov, Gulizar Sh. Shcherbakova, Nikolay I. Popov, Anna F. Stepnova, Harry Z. Kaziev, and Marina I. Dinu 8

A CHEMICAL SPACE OF DANGEROUS SUBSTANCES

Inna K. Zhurkovich, and Boris L. Milman 23

Technologies for elimination of chemical hazards

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR OIL SPILL RESPONSE BY ADSORPTION SEPARATION OF OIL AND WATER – A REVIEW

Rugiya A. Ismailova, Elshan N. Aliyev, and Samira A. Garaybeyli 35

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR THE PURIFICATION OF COLLOIDAL DEPOSITS OF SLUDGE-LIGNIN JSC “BAIKAL PULP MILL” WITH POLYMER ELECTROLYTES

Yaroslava N. Golubeva, Tatiana M. Chebotareva, Anastasiya A. Tokareva, Alexander V. Krylov, and Pavel V. Zheglaty 55

METHODS FOR OBTAINING PECTIN MICROGEL AND EVALUATING ITS SORPTION CAPACITY BY COPPER(II) IONS

Vladimir A. Fomichev, and Anton V. Lobanov 74

POMEGRANATE PEEL AS AN EFFECTIVE ADSORBENT IN THE EXTRACTION OF FURFURAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Gagik H. Torosyan, Marine Z. Petrosyan, Ashot M. Galoyan, and Nelli R. Hovhannisyan 87

Utilization and biodegradation of wastes

PROCESSING OF BIOMASS AND PLASTICS WASTE BY THEIR COPYROLYSIS – A REVIEW

Natalia Yu. Kovaleva 95

Indication and identification of hazardous substances

IMPROVEMENT OF THE APPROACH IN THE ANALYTICAL CONTROL OF ARSENIC AND ITS COMPOUNDS. APPROBATION ON REAL OBJECTS.

Valerii N. Rakitskii, Lydia G. Bondareva, Nataliya E. Fedorova, and Alexander S. Rodionov 134

Chemical safety of food products

DETECTION OF HONEY ADULTERATIONS BASED ON PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS

Dmitry V. Gruznov, Olga A. Gruznova, Anton V. Lobanov, Alexey B. Sokhlikov 153

GAS CHROMATOGRAPHIC AND CHROMATO–MASS–SPECTROMETRIC DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF HOMEMADE ALCOHOLIC BEVERAGE

Yuliya Yu. Gainullina, and Irina I. Andreeva 166

Экстракт из борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) как стимулятор роста микроорганизмов

Д. В. Грузнов^{1✉}, О. А. Грузнова², А. В. Лобанов^{2,3}, Г. Ш. Щербакова¹,
Н. И. Попов¹, А. Ф. Степнова³, Г. З. Казиев³, М. И. Дину³

¹Всероссийский 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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 04.07.2023 г., после доработки: 28.09.2023 г., принята в печать: 28. 09.2023 г.

Аннотация – Борщевик Сосновского (БС) (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) на протяжении многих лет считается одной из самых распространенных фитоинвазий на территории России. БС не пригоден для скармливания сельскохозяйственным животным, а также вызывает контактный фитофотодерматит. Тем не менее, БС обладает и рядом положительных свойств: болеутоляющим, противовоспалительным и ранозаживляющим действиями. Кроме того, химический состав БС довольно сложен и интересен для исследования. В связи с вышеизложенным, а также с необходимостью решения проблемы сдерживание распространения и утилизации БС, актуальным представляется разработка способов получения из него биологически активного сырья для последующего применения в различных областях. В статье представлены данные о получении водного экстракта БС с помощью кавитации, анализ его состава, а также влияние на санитарно-показательные микроорганизмы: *Escherichia coli* (штамм 1257), *Staphylococcus aureus* (штамм 209-P) и *Bacillus cereus* (штамм 96). Было установлено, что водный экстракт БС стабилен в процессе хранения при температуре 4 ± 2 °C в течение 9 мес. Анализ экстракта хромато-масс-спектрометрическим методом показал присутствие различных соединений, большую часть из которых составили 2-гидрокси-пропионовая (55,32%) и янтарная (23,27%) кислоты. С помощью электронной абсорбционной спектроскопии в нем были детектированы 5- и 8-метоксипсоралены в концентрации $58,1 \pm 1,3$ мкг/мл. Проведение микробиологического теста продемонстрировало отсутствие ингибирующего действия экстракта на *E. coli*, *S. aureus* и *B. cereus*, в том числе, и при изменении pH до значений 1,5 и 0,5. Однако, был отмечен его стимулирующий эффект на данные микроорганизмы, что может объясняться содержанием органических кислот. Результаты, полученные при исследовании влияния экстракта БС на *E. coli* и *S. aureus*, позволяют сделать предположение о возможной стимуляции роста других микроорганизмов аналогичных групп устойчивости, что представляет потенциальную опасность в случае контаминации ими поврежденного кожного эпителия и слизистых оболочек. Благотворное влияние экстракта на почвенную бактерию *B. cereus*, вероятно,

может также обуславливать опосредованную стимуляцию роста сельскохозяйственных растений. Однако, данные предположения требуют проведения дальнейших исследований.

Ключевые слова: экстракт борщевика Сосновского, псоралены, хромато-масс-спектрометрия, спектрофотометрия, стимулятор роста.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 543.6 + 658.567.1

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25001

Sosnowsky's hogweed extract (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) as the stimulator of microorganisms growth

**Dmitry V. Gruznov¹✉, Olga A. Gruznova², Anton V. Lobanov^{2,3},
Gulizar Sh. Shcherbakova¹, Nikolay I. Popov¹, Anna F. Stepnova³,
Harry Z. Kaziev³, and Marina I. Dinu³**

¹All-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

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

Received: July 04, 2023; Revised: September 28, 2023; Accepted: September 28, 2023

Abstract – Sosnovsky's hogweed (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) has been considered one of the most common phytointestations in Russia for many years. Hogweed isn't suitable for feeding to farm animals, and also causes contact phytophotodermatitis. Nevertheless, hogweed also has number of positive properties: analgesic, anti-inflammatory and wound healing effects. In addition, the chemical composition of hogweed is quite complex and interesting for research. In connection with the foregoing, as well as the need to solve the problem of curbing the spread and disposal of Sosnovsky's hogweed, it seems relevant to develop methods for obtaining biologically active raw materials from it for subsequent use in various fields. The article presents data on obtaining the aqueous hogweed extract using cavitation, analysis of its composition, as well as the effect on sanitary indicative microorganisms: *Escherichia coli* (strain 1257), *Staphylococcus aureus* (strain 209-P) and *Bacillus cereus* (strain 96). It was found that the aqueous extract is stable during storage at a temperature of 4 ± 2 °C for 9 months. Analysis of the extract by chromatography-mass spectrometry showed the presence of various compounds, most of which were 2-hydroxy-propionic (55.32%) and succinic (23.27%) acids. Using spectrophotometry, 5- and 8-methoxypsoralens were detected in it at 58.1 ± 1.3 µg/ml concentration. The conducting of microbiological test demonstrated the absence of inhibitory effect of the extract on *E. coli*, *S. aureus* and *B. cereus*, including when the pH was changed to 1.5 and 0.5. However, its stimulating effect on these microorganisms was noted, which can be explained by the organic acids content. The results obtained in the study of the effect of extract on *E. coli* and *S. aureus* allow us to make the assumption about the possible growth stimulation of similar resistance groups. It can be potential hazard if microorganisms contaminate damaged skin epithelium and mucous membranes. The positive effect of the extract on the soil bacterium *B. cereus* may also be responsible for the indirect stimulation of agricultural plants growth. However, these assumptions require further research.

Keywords: Sosnowsky's hogweed extract, psoralens, chromatography-mass spectrometry, spectrophotometry, growth stimulator.

ВВЕДЕНИЕ

Борщевик Сосновского (БС) (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) представляет собой высокое (до 4 м) растение с перисто-рассеченными листьями длиной от 0,5 до 1,5 м, относится к семейству зонтичные (*Umbelliferae*). В 1940 – 1950-х гг. борщевик был интродуцирован с Кавказа во многие регионы России в качестве силосной культуры. Однако при скормливании БС сельскохозяйственным животным регистрировались случаи возникновения внутреннего кровотечения, расстройства со стороны желудочно-кишечного тракта, а также интоксикации. Кроме того, молоко, полученное от потреблявших борщевик коров, имело горький привкус и специфический запах [1, 2].

Впоследствии, после прекращения культивирования БС, было установлено, что за счет мощной, ветвистой корневой системы, холодоустойчивости и высокой семенной продуктивности он оказывает доминирующее действие на окружающую флору. Поэтому борщевик Сосновского принято считать одной из самых распространенных фитоинвазий на территории нашей страны [2, 3].

Следует отметить, что серьезную опасность борщевик представляет и для человека, так как вызывает контактный фитофотодерматит, который может прогрессировать в химический ожог [4–6].

Тем не менее, несмотря на перечисленные негативные факторы, доказано, что борщевик Сосновского обладает болеутоляющим, противовоспалительным и ранозаживляющим действием [7]. В связи с этим, химический состав БС и его влияние на организм млекопитающих вызывают большой научный интерес. Установлено, что борщевик содержит углеводы, белки, дубильные вещества, эфирные масла, витамины, кислоты, макро- и микроэлементы, тритерпеновые сапонины и флавоноиды [1, 7]. Также в состав БС входят и фуранокумарины, которые обуславливают его фотосенсибилизирующие свойства. К представителям этого класса соединений относится псорален [8, 9]. На протяжении многих лет псорален и его производные: 5-метоксипсорален (5-МОП) и 8-метоксипсорален (8-МОП) успешно применяются для лечения различных пролиферативных заболеваний эпидермиса и некоторых видов рака кожи при проведении так называемой ПУВА-терапии, основанной на способности псораленов под воздействием ультрафиолетового излучения диапазона А (от 320 до 400 нм) ковалентно связываться с азотистыми основаниями нуклеотидов, тем самым повреждая нуклеиновые кислоты микроорганизмов или опухолевых клеток [10–12].

Таким образом, сдерживание распространения и утилизация БС – актуальная проблема экологической химии, решением которой может стать разработка способов получения из него биологически активного сырья для

последующего применения в сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии и других областях.

Целью данной работы стало определение возможности применения процессов кавитации для получения водного экстракта БС, характеристика его состава хромато-масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами, а также изучение влияния полученного экстракта на рост микроорганизмов: *Escherichia coli* (штамм 1257), *Staphylococcus aureus* (штамм 209-Р) и *Bacillus cereus* (штамм 96) в условиях *in vitro*.

Выбор указанных методов был обусловлен их высокой эффективностью и универсальностью использования для решения различных аналитических задач [13–15]. Упомянутые выше тест-культуры широко применяются при проведении микробиологических и биохимических исследований. Кроме того, *E. coli* и *S. aureus* известны как контаминанты слизистого и кожного эпителия человека и животных, поэтому при определенных стечениях обстоятельств способны вызывать воспалительные процессы и пищевые отравления [16–18]. *B. cereus* хотя и является представителем почвенных бактерий, может также быть причиной токсикоинфекций [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для проведения данной работы были использованы: 5-метоксипсорален (5-МОП) ($C_{12}H_8O_4$, $M = 216,19$ г/моль) с содержанием основного вещества 99% (Analytical standard, CAS 484-20-8, «Sigma-Aldrich», США); 8-метоксипсорален (8-МОП) ($C_{12}H_8O_4$, $M = 216,19$ г/моль) с содержанием основного вещества 99% (Analytical standard, CAS 298-81-7, «Sigma-Aldrich», США); ацетонитрил (C_2H_3N , $M = 41,05$ г/моль, $\rho = 0,78$ г/см³) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (для ВЭЖХ, CAS 75-05-8, «PanReac Applichem», Испания); деионизированная 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); соляная кислота (HCl, $M = 36,458$ г/моль, $\rho = 1,19$ г/см³) с чистотой $\geq 37\%$ (хч, CAS 7647-01-0, АО «ЛенРеактив», РФ); гидроксид натрия (NaOH, $M = 39,997$ г/моль, $\rho = 2,13$ г/см³) с чистотой 99,2% (хч, CAS 1310-73-2, АО «ЛенРеактив», РФ); гексан (C_6H_{14} , $M = 86,18$ г/моль, $\rho = 0,677$ г/см³) с чистотой $\geq 99\%$ (хч, CAS 110-54-3, АО «ЛенРеактив», РФ).

На рисунке 1 представлены структурные формулы 5-МОП и 8-МОП.

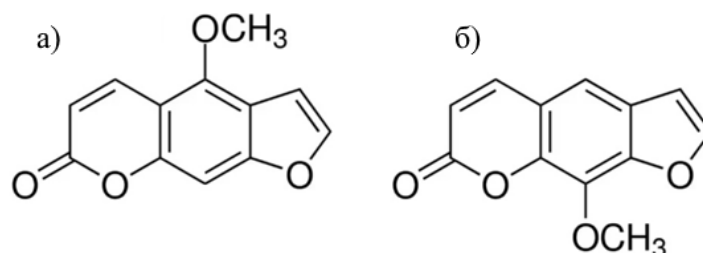


Рис. 1. Структурные формулы: а) 5-метоксипсоралена, б) 8-метоксипсоралена.

Fig. 1. Structure of: а) 5-methoxypsoralen, б) 8-methoxypsoralen.

Получение водного экстракта БС

В данной работе были использованы листья БС, заготовленные вручную в Московской области в первой половине сентября 2022 г. во время созревания основных зонтиков.

Для проведения дезинтеграции 2 кг листьев нарезали на части размером 15 – 20 мм и гомогенизировали с помощью механического диспергатора ИКА Т 25 ULTRA-TURRAX («ИКА», Германия). Полученную массу переносили в загрузочную емкость роторно-пульсационного аппарата РПА-ТГ-10-55А-7,5/2 (ООО «Пищевые насосы», РФ) и добавляли 5 л деионизированной воды. Кавитирование проводили в течение 5 мин при температуре 60 °С и скорости вращения ротора 3000 об/мин. Полученную суспензию отфильтровывали через фильтровальную бумагу с диаметром пор 12–15 мкм (ООО «Реакон», РФ). Твердую фракцию оставляли на хранение в морозильной камере при температуре -19 °С. Жидкий фильтрат, представляющий собой раствор смеси веществ зелено-коричневого цвета, подвергали центрифугированию при 10000 об/мин в течение 20 мин на центрифуге ЦЛн-16 («Xiangzhi Centrifuge», КНР). Полученный водный экстракт в виде надосадочной жидкости (супернатант) анализировался с помощью электронной абсорбционной спектроскопии, а также в микробиологических исследованиях. Для проведения хромато-масс-спектрометрии экстракт дополнительно обрабатывался гексаном.

Измерение водородного показателя водного экстракта БС

Измерение водородного показателя (рН) водного экстракта БС проводили с помощью потенциометрического анализатора (рН-метра) – Hanna edge с рН-электродом HI11310 («Hanna Instruments», США). Исходное значение рН экстракта сдвигали в кислую сторону 10 М раствором HCl, а в щелочную – 10 М NaOH.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрии

Идентификацию компонентов анализируемого водного экстракта проводили на хромато-масс-спектрометре «TRACE DSQ» («Thermo Fisher Scientific», США) в режиме полного ионного тока (электронный удар: 70 эВ, сканирование 50–650 Да). Интерпретацию масс-спектров ТМС-производных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (версия 1.4 SR1) и библиотеки масс-спектров NIST 05 (версия 2.0, 220 тысяч соединений). Идентификация считалась достоверной при коэффициенте совпадения масс-спектра соединения с библиотечным масс-спектром – не менее 75–85%.

Условия проведения электронной абсорбционной спектроскопии

Электронные абсорбционные спектры аналитических растворов псораленов и супернатанта водного экстракта БС регистрировали с помощью спектрофотометра ПЭ5400УФ («Экротхим», Россия) со спектральным диапазоном от 190 до 1000 нм. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне длин волн $\lambda = 200 - 450$ нм. Толщина поглощающего слоя – 10 мм. Сканирования оптической плотности в задаваемом диапазоне длин волн,

сохранение и загрузку таблиц полученных результатов проводили в программе SC5400 (версия 2.1). Построение калибровочных графиков и проведение количественного анализа было выполнено с помощью программного обеспечения QA5400 (версия 2.1).

Микробиологический тест

Влияние водного экстракта БС на тест-культуры микроорганизмов *Escherichia coli* (штамм 1257), *Staphylococcus aureus* (штамм 209-P) и *Bacillus cereus* (штамм 96) определяли, используя метод диффузии в агар. Для этого из миллиардной взвеси каждой культуры методом последовательных разведений готовили суспензию с количеством микробных клеток в 1 мл равном 10^4 (количество первоначальной миллиардной взвеси устанавливалось по стандарту мутности) и высевали ее в предварительно подготовленные стерильные чашки Петри с МПА с лункой в центре (5 чашек на каждую пару микроорганизм-образец). В качестве образцов использовался экстракт борщевика с разным значением pH, а также водный раствор псораленов. В лунку при помощи механического дозатора помещали исследуемый образец объемом 100 мкл. В качестве контроля использовались чашки Петри с тест-культурами, в которые образцы не вносились. Посевы инкубировались в течение 24 ч при температуре 37 °С. Учет результатов проводился по диаметру зоны задержки роста (ЗЗР) вокруг образца.

Во второй серии опытов производился посев на агар суспензией с количеством микробных клеток 10^3 в 1 мл с добавлением в нее исследуемого образца. Контрольный посев и инкубирование проводились в течение 24-168 ч в условиях, аналогичных первой серии опытов. Учет результатов производился по числу и размеру колоний.

Статистическая обработка

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения MS Excel. Достоверность различия средних величин устанавливали с помощью *t*-критерия Стьюдента при уровне значимости $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований с помощью хромато-масс-спектрометрии в липидной фракции водного экстракта БС был обнаружен ряд соединений, представленный в таблице 1.

Из данных, представленных в таблице, видно, что бóльшую часть из всех соединений составляли органические кислоты – 2-гидрокси-пропионовая, а также янтарная, которая, как известно из литературных данных, может обладать стимулирующим действием на рост растений [20, 21]. Обнаружение дибутилфталата и диизооктилфталата было связано с хранением экстракта в пластиковой посуде и поэтому не относилось к составу борщевика.

Далее нами была проведена детекция псораленов. На рисунке 2 приведены электронные спектры поглощения аналитических стандартов 5- и 8-

МОП в деионизированной воде (концентрация растворов – 81 мкг/мл), а также разведенной в 100 раз водной смеси веществ, содержащихся в водном экстракте БС.

Таблица 1. Компонентный состав липидной фракции экстракта БС
Table 1. Component composition of lipid fraction of Sosnowsky's hogweed extract

Наименование вещества	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
2-гидрокси-пропионовая кислота	5,81	55,32
ρ -третбутиланизол	9,94	0,22
янтарная кислота	13,31	23,27
гексадекан	15,57	0,12
α -кадинол	16,22	0,26
n -октадекан	20,85	0,18
n -нодадекан	23,33	0,048
дибутилфталат	23,73	0,425
z -гексадец-1-еновая кислота	24,22	0,516
пальмитиновая кислота	24,71	0,121
γ -лактон 4-гидрокси-гексадекановой кислоты	27,23	2,645
диизооктилфталат	37,28	0,082

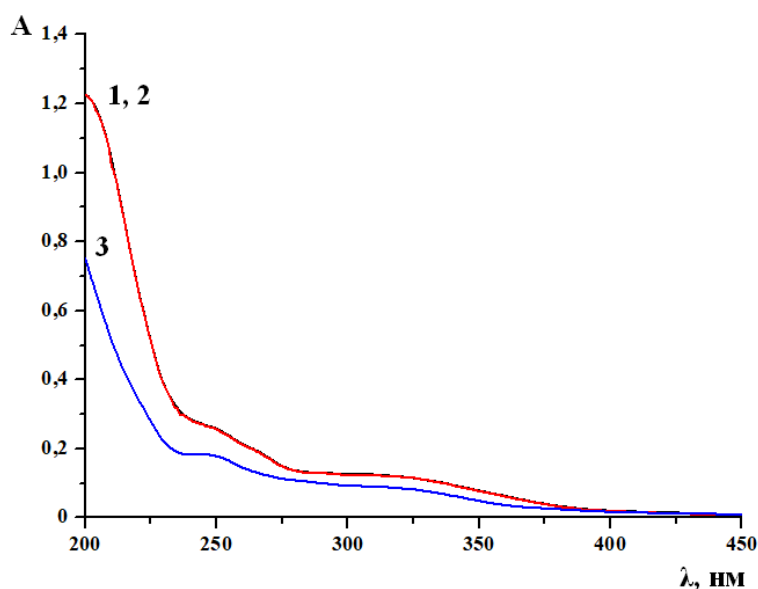


Рис. 2. Спектры поглощения в деионизированной воде: 1 – 5-МОП (81 мкг/мл); 2 – 8-МОП (81 мкг/мл); 3 – экстракта (разведение 1:100).

Fig. 2. Absorption spectra in deionized water: 1 – 5-MOP (81 $\mu\text{g/ml}$); 2 – 8-MOP (81 $\mu\text{g/ml}$); 3 – extract (dilution 1:100).

Как видно, профили спектров были идентичны. Во всех случаях наблюдалась полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 250$ нм, а также менее интенсивная широкая полоса при $\lambda_{\max} = 325$ нм, характерные для производных псоралена.

Было установлено, что содержание псораленов в экстракте БС, рассчитанное на основе калибровочных графиков 5- и 8-МОП в программе QA5400 (рис. 3), составляло в среднем $58,1 \pm 1,3$ мкг/мл.

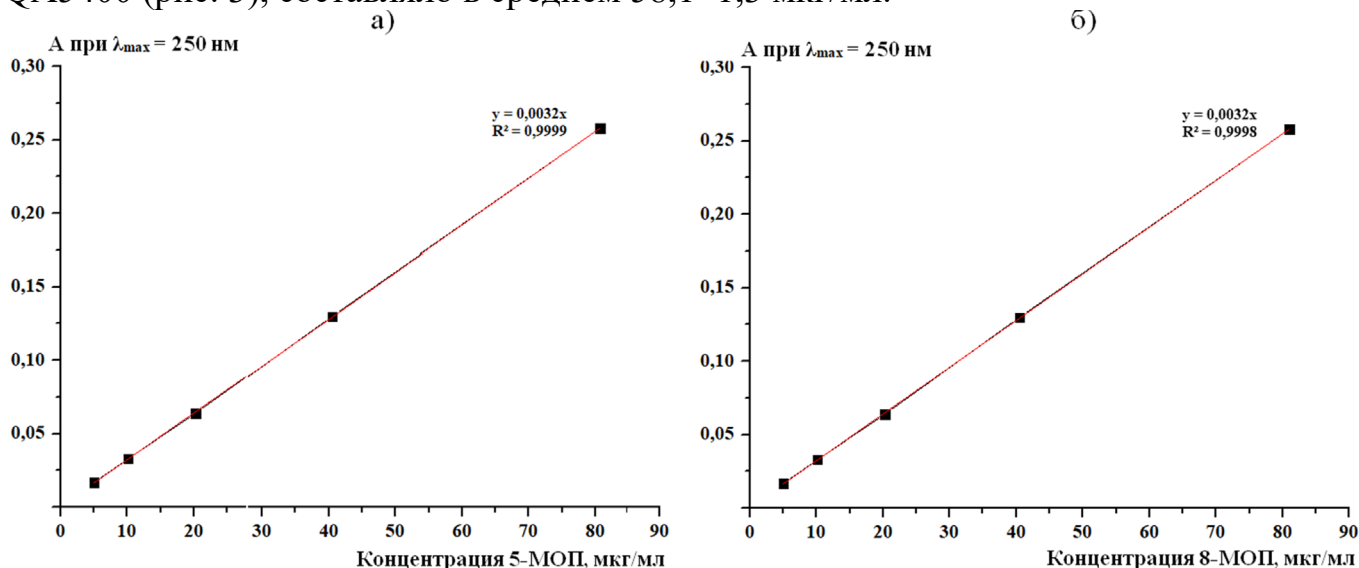


Рис. 3. Калибровочные кривые: а) 5-МОП; б) 8-МОП.

Fig. 3. Calibration curves: а) 5-MOP; б) 8-MOP.

Следующим этапом стало определение стабильности экстракта в процессе хранения при 4 ± 2 °С и комнатной температуре (20 ± 2 °С) в течение 9 мес без доступа света и добавления консервирующих веществ (рис. 4).

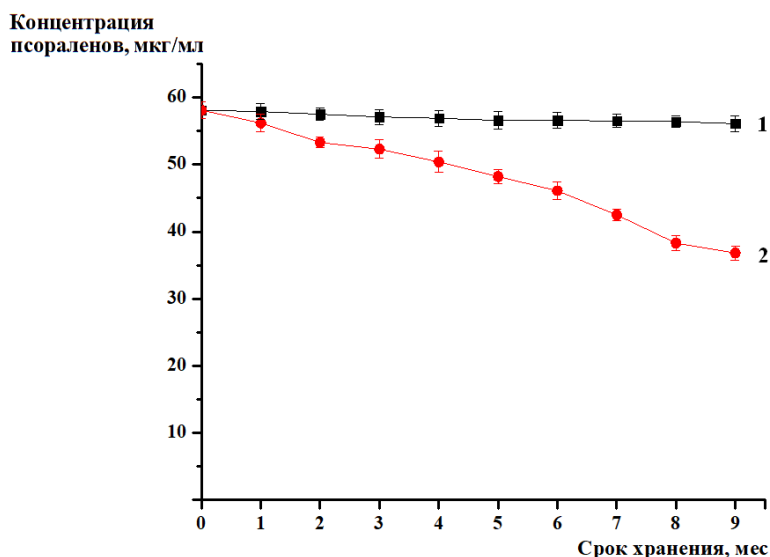


Рис. 4. Изменение концентрации псораленов в экстракте БС в результате хранения при: 1 — 4 ± 2 °С, 2 — 20 ± 2 °С в течение 9 мес.

Fig. 4. Change in psoralens concentration contained in Sosnowsky's hogweed extract as result of storage at: 1 — 4 ± 2 °С, 2 — 20 ± 2 °С for 9 months.

Полученные результаты продемонстрировали, что оптимальная температура хранения экстракта БС – 4 ± 2 °С: за указанный период концентрация псораленов снизилась всего на 3,4%, в то время как при комнатной температуре их содержание уменьшилось на 36,7% и составило $36,8 \pm 1,1$ мкг/мл.

Перед проведением тестирования биологической активности экстракта с исходным (3,49) и сдвинутым значением pH в отношении микроорганизмов *Escherichia coli* (штамм 1257), *Staphylococcus aureus* (штамм 209-P) и *Bacillus cereus* (штамм 96), были записаны электронные спектры анализируемых растворов с концентрацией 58,1 мкг/мл (рис. 5).

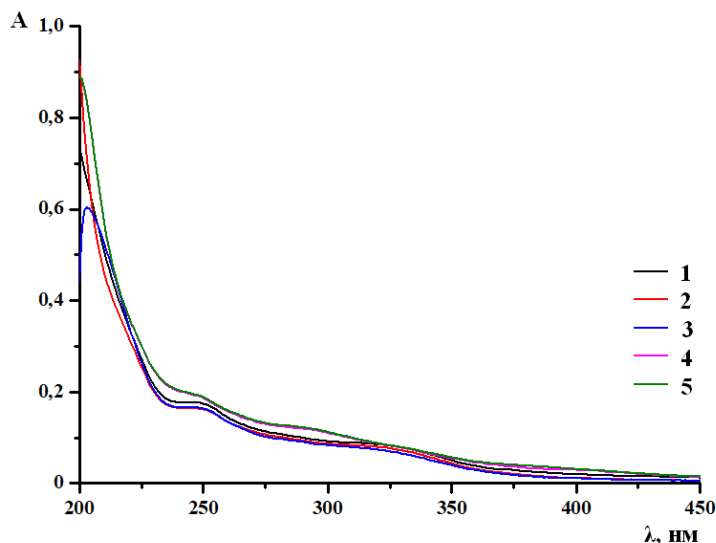


Рис. 5. Спектры поглощения растворов водного экстракта БС: 1 – pH = 3,49; 2 – pH = 1,5; 3 – pH = 0,5; 4 – pH = 7,0; 5 – pH = 10,0.

Fig. 5. Absorption spectra of aqueous solutions of Sosnowsky's hogweed extract: 1 – pH = 3,49; 2 – pH = 1,5; 3 – pH = 0,5; 4 – pH = 7,0; 5 – pH = 10,0.

Из данных рисунка следует, что сдвиг pH экстракта до значений 1,5 и 0,5 не изменял профили спектров в диапазоне 225–450 нм. Таким образом, $\lambda_{\max}$ находилась на полосе поглощения 250 нм. Однако в области 200–225 нм наблюдалось увеличение (по сравнению с исходным спектром с pH = 3,49) оптической плотности при pH равным 1,5 и ее уменьшение при 0,5. Сдвиг pH до нейтрального (7,0) и щелочного (10,0) значения приводил к изменению профилей в области от 200 до 450 нм. Кроме того, важно отметить, что изменился и внешний вид растворов с указанными pH: отмечался переход цвета из характерного светло-желтого в темно-коричневый, а также наблюдалось выпадение коричневого осадка. В связи с этим, для проведения микробиологических тестов данные растворы взяты не были.

Первая серия микробиологических тестов показала отсутствие у экстракта борщевика с исходным pH и водного раствора 5- и 8-МОП (в концентрации, аналогичной содержанию псораленов в экстракте) антибактериального эффекта в отношении указанных выше тест-культур.

При использовании экстракта со смещенным pH (1,5 и 0,5) наблюдались зоны задержки роста (ЗЗР) с диаметром, пропорциональным повышению

кислотности раствора. Однако, аналогичный эффект проявлялся и при использовании подкисленной до аналогичных значений стерильной деионизированной воды. Более того, диаметр ЗЗР в этом случае заметно превышал аналогичный параметр при использовании подкисленного экстракта. Из чего можно сделать вывод, что подавление роста микроорганизмов вызывалось именно присутствием кислоты. Полученные результаты представлены в виде диаграмм на рисунке 6.

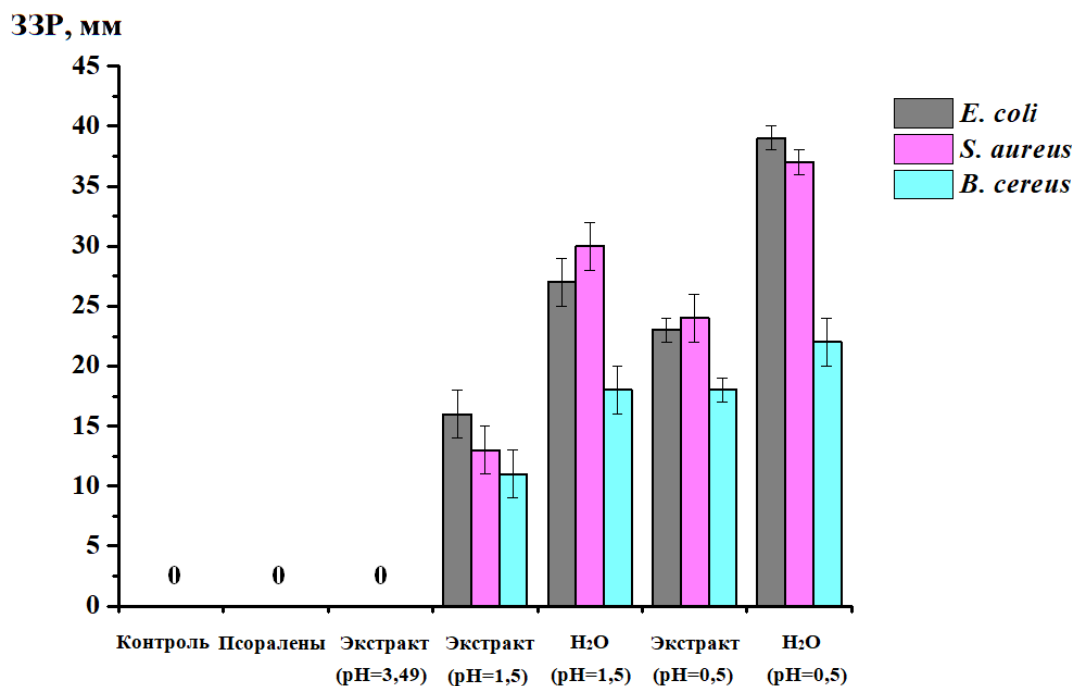


Рис. 6. Ингибирование роста *E. coli* (штамм 1257), *S. aureus* (штамм 209-P) и *B. cereus* (штамм 96) экстрактом БС (pH=3,49, 1,5 и 0,5), водным раствором псораленов (5- и 8-МОП) и стерильной деионизированной водой (pH 0,5 и 1,5).

Fig. 6. Growth inhibition of *E. coli* (strain 1257), *S. aureus* (strain 209-P) and *B. cereus* (strain 96) by Sosnowsky's hogweed extract (pH=3,49, 1,5 and 0,5), aqueous solutions of psoralens (5- and 8-MOP) and sterile deionized water (pH 0,5 and 1,5).

Во второй серии экспериментов проводилось исследование стимулирующего влияния на рост санитарно-показательных микроорганизмов исходного экстракта БС, его последовательных десятикратных разведений – 1:10, 1:100 и 1:1000, а также раствора псораленов (табл. 2).

Из полученных данных можно сделать вывод, что экстракт БС, в целом, оказывает стимулирующее действие на рост микроорганизмов, однако, возможно, что его механизм неоднозначен. Так, на рост *S. aureus* наиболее благотворное влияние оказал экстракт, разведенный в 10 и 1000 раз, на *E. coli* – все варианты разведений. Результаты воздействия неразведенного экстракта на *E. coli* уступали разведениям и контролю, а на *S. aureus* – не отличались от них. Поскольку раствор псораленов не оказал видимого эффекта на микроорганизмы, можно предположить, что стимулирующий эффект экстракта обуславливается органическими кислотами, входящими в его состав.

Влияние на *B. cereus*, предположительно, имеет другую природу и основано, скорее всего, на естественной кислотности экстракта. Наибольший

эффект на его рост оказал неразведенный экстракт с pH = 3,49: через 24 ч проросшие колонии превосходили контрольные размером, хотя и уступали по количеству. Спустя 168 ч, в чашках наблюдался сплошной рост. Влияние вариантов разбавленного экстракта падало пропорционально степени их разведения.

Таблица 2. Стимулирующее действие экстракта БС и псораленов на тест-культуры микроорганизмов

Table 2. Stimulating effect of Sosnowsky's hogweed extract and psoralens on test cultures microorganisms

<i>S. aureus</i> *		
Образцы	24 ч	72 ч
Контроль	Колонии по всей площади чашки	То же
Псоралены (5- и 8-МОП)		
Экстракт БС		
Экстракт БС 1:10	Колонии по всей площади чашки, крупнее, чем в контроле	Колонии многочисленное и крупнее, чем в контроле и при обработке раствором псораленов
Экстракт БС 1:100		
Экстракт БС 1:1000		
<i>E. coli</i> *		
Образцы	24 ч	72 ч
Контроль	Колонии по всей площади чашки	То же
Псоралены (5- и 8-МОП)		
Экстракт БС		
Экстракт БС 1:10	Колонии по всей площади чашки, крупнее, чем в контроле	Колонии многочисленное и крупнее, чем в контроле и при обработке раствором псораленов и неразведенным экстрактом БС
Экстракт БС 1:100		
Экстракт БС 1:1000		
<i>B. cereus</i>		
Образцы	24 ч	168 ч
Контроль	Колонии диаметром 4–5 мм. Количество 38–42 шт.	Колонии диаметром 7–12 мм. Местами отмечалось слияние колоний
Псоралены (5- и 8-МОП)		
Экстракт БС	Колонии диаметром до 6 мм, Количество 24–27 шт.	Сплошной рост
Экстракт БС 1:10	Колонии диаметром до 4 мм, Количество 25–29 шт.	Колонии диаметром 8–12 мм, Местами отмечалось слияние колоний
Экстракт БС 1:100	Колонии диаметром 2–3 мм, Количество 14–18 шт.	Колонии диаметром 8–10 мм, Количество 19–22 шт. Местами отмечалось слияние колоний
Экстракт БС 1:1000	Колонии диаметром 1–3 мм, Количество 17–21 шт.	Почти сплошной рост: различные колонии диаметром 8–11 мм

*Примечание: подсчет диаметра и количества колоний не проводился из-за особенностей роста данных микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было установлено, что применение кавитации позволяет получить водный экстракт БС, стабильный в процессе хранения при низкой температуре в течение длительного времени. Анализ экстракта хромато-масс-спектрометрическим методом показал присутствие в нем различных соединений, большую часть из которых составили 2-гидрокси-пропионовая (55,32%) и янтарная (23,27%) кислоты. Также, с помощью электронной абсорбционной спектроскопии были детектированы псоралены. Проведение микробиологического теста продемонстрировало отсутствие ингибирующего действия экстракта на *E. coli* (штамм 1257), *S. aureus* (штамм 209-Р) и *B. cereus* (штамм 96), в том числе, и при изменении значения pH. Однако, был отмечен его стимулирующий эффект на данные санитарно-показательные микроорганизмы, предположительно обусловленный содержащимися в нем органическими кислотами.

Результаты, полученные при исследовании влияния экстракта БС на *E. coli* и *S. aureus*, позволяют сделать предположение о возможной стимуляции роста других микроорганизмов аналогичных групп устойчивости, что представляет потенциальную опасность в случае контаминации ими поврежденного кожного эпителия и слизистых оболочек. Благотворное влияние экстракта на почвенную бактерию *B. cereus*, вероятно, может также обуславливать опосредованную стимуляцию роста сельскохозяйственных растений. Однако, данные предположения требуют проведения дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the project “Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained” (122122600056-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Мадебейкин И.Н. (2021). Борщевик Сосновского – опасное растение, полезное для пчел. *Пчеловодство*, 4, 25.
2. Танирбергенов Т.Б., Бабушкина А.Е., Васюкова Н.С. (2018). Некоторые аспекты доклинического изучения растений рода борщевик (*Heracleum L.*): обзор публикаций.

- Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*, 21(10), 104–111. <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-20>.
3. Агеев В.П., Шляпкина В.И., Куликов О.А., Заборовский А.В., Тарарина Л.А. (2022). Качественный и количественный анализ основных производных псоралена сока борщевика Сосновского. *Фармация*, 71(3), 10–17. <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02>.
 4. Тамразова О.Б., Селезнев С.П., Тамразова А.В. (2019). Фитодерматиты у детей, вызванные борщевиком Сосновского. *Педиатрия. Consilium Medicum*, 2, 53–57. <https://doi.org/10.26442/26586630.2019.2.190418>
 5. Baker B.G., Bedford J., Kanitkar S. (2017). Keeping pace with the media; Giant Hogweed burns – A case series and comprehensive review. *Journal Burns*, 43(5), 933–938. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2016.10.018>.
 6. Куценко В.П., Ковалева Д.Д., Миронова Н.Р., Леденцова С.С., Безвуляк Е.И., Селиверстов П.В. (2022). Борщевик Сосновского и фотохимический дерматит. *Медицинская сестра*, 24(3), 19–22. <https://doi.org/10.29296/25879979-2022-03-03>.
 7. Шемякина А.В. (2021). Борщевик – медоносное растение Дальнего Востока. *Пчеловодство*, 7, 27–28.
 8. Bruni R., Barreca D., Protti M., Brighenti V., Righetti L., Anceschi L., Mercolini L., Benvenuti S., Gattuso G., Pellati F. (2019). Botanical sources, chemistry, analysis, and biological activity of furanocoumarins of pharmaceutical interest. *Molecules*, 24, 2163. <https://doi.org/10.3390/molecules24112163>.
 9. Ren Y., Song X., Tan L., Guo C., Wang M., Liu H., Cao Z., Li Y., Peng C. (2020). A Review of the pharmacological properties of psoralen. *Front. Pharmacol.*, 11, 571535. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.571535>.
 10. Аносов А.К., Гончуков С.А., Марколия А.А., Мошнин М.В., Паренаго О.О., Покровский О.И. (2008). К вопросу об эффективности ПУФА терапии. *Альманах клинической медицины*, 17(2), 26–29.
 11. Caffieri S., Lisa F., Bolesani F., Facco M., Semenzato G., Dall'Acqua F., Canton M. (2007). The mitochondrial effects of novel apoptogenic molecules generated by psoralen photolysis as a crucial mechanism in PUVA-therapy. *Blood*, 109(9), 4988–4994. <https://doi.org/10.1182/blood-2006-08-037192>.
 12. Rožman K., Alexander E.M., Ogorevc E., Bozovičar K., Sosič I., Aldrich C.C., Gobec S. (2020). Psoralen derivatives as inhibitors of mycobacterium tuberculosis proteasome. *Molecules*, 25(6), 1305. <https://doi.org/10.3390/molecules25061305>.
 13. Плешак Е. М., Полянских Е. И., Бельшева Л. Л., Батуревич, А. И. (2022). Валидация способа определения хлорорганических пестицидов в зерне и муке методом хромато-масс-спектрометрии с использованием пробоподготовки QuEChERS. *Химическая безопасность*, 6(2), 243–257. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23016>.
 14. Бондарева Л., Егорченкова О., Федорова Н. (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>.
 15. Грузнова О. А., Лобанов А. В., Сохликов А. Б., Грузнов Д. В. (2022). Определение корреляции между содержанием 5-гидроксиметилфурфурола и пероксида водорода в меде. *Химическая безопасность*, 6(2), 215–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014>.
 16. Банникова Д. А., Кононенко А.Б., Лобанов А.В. (2017). Влияние металлических и металлокомплексных наночастиц на бактериальные популяции. *Химическая безопасность*, 1(2), 88–96. <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10983>.
 17. Крупянский Ю.Ф., Генералова А.А., Коваленко В.В., Лойко Н.Г., Терешкин Э.В., Моисеенко А.В., Терешкина К.Б., Соколова О.С., Попов А.Н. (2023). Конденсация ДНК в бактериях. *Химическая физика*, 42(6), 3–20 <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060067>.

18. Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В. (2020). Морфология и антибактериальные свойства композитов на основе полилактида и комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином. *Химическая физика*, 39(11), 52–57.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>.
19. Rahnama H., Azari R., Yousefi M.H., Berizi E., Mazloomi S.M., Hosseinzadeh S., Derakhshan Z., Ferrante M., Conti G.O. (2023). A systematic review and meta-analysis of the prevalence of *Bacillus cereus* in foods. *Food Control*, 143, 109250.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109250>.
20. Верещагин А.Л., Кропоткина В.В., Хмелева А.Н. (2010). О механизме ростостимулирующего действия сверхмалых доз природных органических кислот. *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*, 1(63), 46–48.
21. Триандафилов А.Ф., Чернов Б.А., Шешунова Е.В. (2019). Анализ состава липофильных веществ в соке борщевика сосновского до и после электроразрядной кавитационной обработки. *Вестник АПК Верхневолжья*, 2(46), 66–70.
<https://doi.org/10.35694/YARCX.2019.46.2.013>.

References:

1. Madebeykin, I.N. (2021). Hogweed Sosnowski – a dangerous plant that is useful for bees. *Pchelovodstvo = Beekeeping*, 4, 25 (in Russ).
2. Tanirbergenov, T.B., Babushkina, A.E., & Vasyukova, N.S. (2018). Some aspects of pre-clinical studies of *Heracleum* L. species: review of publications. *Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy i farmatsevticheskoy khimii = Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry*, 21(10), 104–111 (in Russ). <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-20>.
3. Ageev, V.P., Shlyapkina, V.I., Kulikov, O.A., Tararina, L.A., & Zaborovskiy A.V. (2022). Qualitative and quantitative analysis of the main psoralen derivatives in the juice of Sosnowsky's hogweed. *Farmatsiya = Pharmacy*, 71(3), 10–17 (in Russ).
<https://doi.org/10/29296/25419218-2022-03-02>.
4. Tamrazova, O.B., Seleznev, S.P., & Tamrazova, A.V. Phytodermatitis in children caused by the Sosnowski hogweed. *Pediatrica. Consilium Medicum = Pediatrics. Consilium Medicum*, 2, 53–57 (in Russ). <https://doi.org/10.26442/26586630.2019.2.1904182019>.
5. Baker, B.G., Bedford, J. & Kanitkar, S. (2017). Keeping pace with the media; Giant Hogweed burns – A case series and comprehensive review. *Journal Burns*, 43(5), 933–938.
<https://doi.org/10.1016/j.burns.2016.10.018>.
6. Kucenko, V.P., Kovaleva, D.D., Mironova, N.R., Ledencova, S.S., Bezvulyak, E.I., & Seliverstov P.V. Sosnovsky's hogweed and photochemical dermatitis. *Medicinskaya sestra = Nurse*, 24(3), 19–22 (in Russ). <https://doi.org/10.29296/25879979-2022-03-03>.
7. Shemyakina, A.V. (2021). Hogweed - honey plant of the Far East. *Pchelovodstvo = Beekeeping*, 7, 27–28 (in Russ).
8. Bruni, R., Barreca, D., Protti, M., Brighenti, V., Righetti, L., Anceschi, L., Mercolini, L., Benvenuti, S., Gattuso, G. & Pellati, F. (2019). Botanical sources, chemistry, analysis, and biological activity of furanocoumarins of pharmaceutical interest. *Molecules*, 24, 2163.
<https://doi.org/10.3390/molecules24112163>.
9. Ren, Y., Song, X., Tan, L., Guo, C., Wang, M., Liu, H., Cao, Z., Li, Y. & Peng, C. (2020). A Review of the pharmacological properties of psoralen. *Front. Pharmacol.*, 11, 571535.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2020.571535>.
10. Anosov, A.K., Gonchukov, S.A., Markoliya, A.A., Moshnin, M.V., Parenago, O.O., & Pokrovskiy O.I. (2008). To a problem of PUVA therapy efficiency, *Al'manakh klinicheskoy meditsiny = Clinical Medicine Almanac*, 17(2), 26–29 (in Russ).
11. Caffieri, S., Lisa, F., Bolesani, F., Facco, M., Semenzato, G., Dall'Acqua, F. & Canton, M. (2007). The mitochondrial effects of novel apoptogenic molecules generated by psoralen

- photolysis as a crucial mechanism in PUVA-therapy. *Blood*, 109(9), 4988–4994. <https://doi.org/10.1182/blood-2006-08-037192>.
12. Rožman, K., Alexander, E.M., Ogorevc, E., Bozovičar, K., Sosič, I., Aldrich, C.C. & Gobec, S. (2020). Psoralen derivatives as inhibitors of mycobacterium tuberculosis proteasome. *Molecules*, 25(6), 1305. <https://doi.org/10.3390/molecules25061305>.
 13. Pliashak, Ye.M., Palianskikh, A.I., Belysheva, L.L., & Baturevich, A.I. (2022). Validation of method for determination of organochlorine pesticides in grain and flour by GC-MS/MS using QuEChERS sample preparation. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(2), 243–257 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23016>.
 14. 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>.
 15. Gruznova, O.A., Lobanov, A.V., Sokhlikov, A.B., & Gruznov, D.V. (2022). Determination of the correlation between the content of 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen peroxide in honey. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(2), 215–226 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014>.
 16. Bannikova, D. A., Kononenko, A.B., & Lobanov, A.V. (2017). Influence of metallic and metall complex nanoparticles on bacterial populations. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 1(2), 88–96 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10983>.
 17. Krupyanskii, Y.F., Generalova, A.A., Kovalenko, V.V. Loiko, N.G., Tereshkin, E.V., Moiseenko, A.V., Tereshkina, K.B., Sokolova, O.S., & Popov, A.N. (2023). DNA condensation in bacteria. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 42(6), 3-20 (in Russ). <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060067>.
 18. Tertyshnaya, Y.V., Khvatov, A.V., & Lobanov, A.V. (2020). Morphology and Antibacterial Properties of Composites Based on Polylactide and Manganese(III) Complex with Tetraphenylporphyrin. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 14(6), 1022. <https://doi.org/10.1134/S1990793120060135>.
 19. Rahnama, H., Azari, R., Yousefi, M.H., Berizi, E., Mazloomi, S.M., Hosseinzadeh, S., Derakhshan, Z., Ferrante M., & Conti G.O. (2023). A systematic review and meta-analysis of the prevalence of *Bacillus cereus* in foods. *Food Control*, 143, 109250. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109250>.
 20. Vereshchagin, A.L., Kropotkina, V.V., & Khmeleva, A.N. (2010). On the mechanism of growth-stimulating action of ultra-low doses of natural organic acids. *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 1(63), 46–48 (in Russ).
 21. Triandafilov, A.F., Chernov, B.A., & Sheshunova, E.V. (2019). Analysis of the composition of lipophilic substances in the juice of hogweed *sosnovsky* before and after electric discharge cavitation treatment. *Vestnik APK Verkhnevolzh'ya = Bulletin of the Agro-Industrial Complex of the Upper Volga Region*, 2(46), 66–70 (in Russ). <https://doi.org/10.35694/YARCX.2019.46.2.013>.



Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 504.06

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25002

Химическое пространство опасных веществ

И. К. Журкович¹, Б. Л. Мильман¹✉

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение “Научно-клинический центр токсикологии имени акад. С.Н. Голикова ФМБА России”, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: bormilman@yandex.ru

Поступила в редакцию: 08.06.2023 г.; после доработки: 27.09.2023 г.; принята в печать: 16.11.2023 г.

Аннотация – Мера общей химической опасности может быть представлена в виде множества существующих опасных веществ, как их пространство. Для описания составляющих этого и других химических пространств (соединений и веществ) и оценки размера последних хорошо подходят химические базы данных. Размер пространства опасных веществ составляет приблизительно 1,2 млн соединений и веществ и имеет тенденцию к росту. Выделено подпространство веществ, вызывающих растущую озабоченность («новые загрязнители» окружающей среды, несколько процентов множества опасных веществ) и попадающих в новые регулирующие документы, которые обеспечивают химическую безопасность.

Ключевые слова: химическая безопасность, химическое пространство, базы данных, нецелевой химический анализ, загрязнители окружающей среды.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 504.06

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25002

A Chemical Space of Dangerous Substances

Inna K. Zhurkovich¹, and Boris L. Milman¹✉

¹Acad. S.N. Golikov Scientific and Clinical Center of Toxicology, FMBA of Russia,
St. Petersburg, Russia

Received: June 6, 2023; Revised: September 27, 2023; Accepted: November 16, 2023

Abstract – A measure of overall chemical hazard can be represented by a set of existing hazardous substances, called their space. Chemical databases are well suited to describe the components of this and other chemical spaces (compounds and substances) and to estimate the size of the latter. The size of the space of hazardous substances is approximately 1.2 million compounds and substances and tends to grow. A subspace of substances of emerging concern ("emerging pollutants", a few per cent of the set of hazardous substances) that fall within the new regulatory framework that provides chemical safety has been identified.

Keywords: chemical safety, chemical space, databases, non-target chemical analysis, environmental pollutants.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение химической безопасности – многосторонняя задача [1]. Необходимо, в частности, уверенное обнаружение и идентификация опасных веществ в окружающей среде, производственных помещениях, продуктах питания, физиологических жидкостях (кровь, моча) и тканях органов человека с использованием методов и инструментов химического анализа. Обязательно создание соответствующих информационных систем, сообщающих об опасных веществах, их свойствах и характеристиках, присутствии в указанных средах. Как следствие, снижение химических рисков обусловлено развитием аналитической химии и информатики, которое, как выясняется в последние годы, носит взаимозависимый характер. Современная аналитика, благодаря применению новейших аналитических приборов, таких как масс-спектрометры и хроматографы высокого разрешения, способствовала обнаружению многих новых опасных соединений (веществ) в перечисленных выше объектах анализа [2–4]. Эти соединения и вещества включены в химические и родственные базы данных (БД), количество и наполнение которых резко увеличивается. В свою очередь, присутствие тех или иных опасных веществ в основных химических БД способствует их уверенной идентификации в анализируемых образцах [4].

Множество химических соединений принято называть химическим пространством [2]. Выделение отдельного пространства тех или иных веществ, например, опасных для окружающей среды, предоставляет возможности глубокого изучения связи между структурой и свойствами таких соединений и совершенствования химико-аналитических методов [5–7]. В настоящей статье рассмотрено отдельное пространство опасных веществ (соединений), полная информация о которых необходима для оценки всех факторов опасности (физических факторов, угроз здоровью человека и окружающей среде). Эта информация должна относиться ко всем опасным соединениям/веществам, всем их свойствам (характеристикам), присущим этим объектам как опасным, главным способам обращения с ними, регулирующим документам и т.д. Химические БД – это хранилище такой необходимой информации, и они представляют собой своеобразную виртуальную оболочку для химического пространства (пространств) и позволяют оценить размер последнего как условную информационную меру суммы химических опасностей.

Итак, учитывая актуальность развития информатики в обеспечении химической безопасности, мы хотели бы в настоящей статье, во-первых, кратко представить наиболее новые сведения об основных БД, характеризующих пространство опасных веществ и «родственные» химические пространства, и, во-вторых, оценить размерности этих пространств (число соединений/веществ).

СОЕДИНЕНИЯ И ВЕЩЕСТВА – ТОЧКИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

Химические пространства включают как химические вещества, так и химические соединения. Различия между ними отражены в таблице 1.

Таблица 1. Терминология, относящаяся к химическому пространству**Table 1.** Terminology of chemical space

Термин	Английский термин	Определение	Комментарии
Химическое соединение	Chemical compound	Вещество, молекулы которого идентичны, имеют одинаковый атомный состав и одинаковую структуру	Другие термины – однокомпонентное вещество, компонент (вещества, смеси, раствора, образца)
Химическое вещество	Chemical substance	Химическое соединение или смесь соединений	Варианты терминологии – однокомпонентное или многокомпонентное вещество, материал
Опасное вещество	Hazardous substance, substance/material of concern	“... вещество... способное оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека и окружающую природную среду” [1]	Взрывчатые и горючие вещества включают в эту категорию
Вещества, вызывающие растущую озабоченность (ВВРО), “новые загрязнители” [8]	Chemicals/ compounds/ substances of emerging concern, emerging pollutants/ contaminants	Загрязнители воды и других объектов окружающей среды, которые, как правило, недостаточно регулируются (или не регулировались до последнего времени) действующими законодательствами об охране окружающей среды	Необязательно новые соединения. Новым является частое обнаружение в объектах окружающей среды и осознание повышенного риска использования. К ВВРО причисляют многие лекарственные соединения, средства личной гигиены, пестициды, микроцистины, ПАВ, пластификаторы, наночастицы и др.

Термины «соединение» и «однокомпонентное вещество» – синонимы, первый из них традиционен, понятен химикам. «Соединение» лучше, чем более широкое понятие «вещество», подходит при описании свойств и характеристик индивидуальных молекулярных образований, их теоретического рассмотрения и соответствующих расчетов (молекул *in silico*), представлении результатов химического молекулярного анализ и т.д. Понятие «вещество» лучше соответствует готовой химической продукции, ее разновидностям и образцам, реактивам, другим материальным объектам, например отобраным для распознавания и анализа. Смеси соединений, как правило, относят к веществам («многокомпонентным веществам»).

Терминология БД (см. ниже), прежде всего наиболее крупных, не всегда совпадает. Так, БД ChemSpider [9] различает одно- (single-component structures) и многокомпонентные (multi-component structures) вещества при явном преобладании первых (соединений). Соли органических кислот и оснований (аминов), например, относят к многокомпонентным структурам, т.е. к веществам. В другой большой БД, PubChem [10], такие соли, как показывают отдельные примеры, относят и к соединениям (compounds), и к веществам

(substances). В этой БД на 116 млн соединений приходится 308 млн веществ, к которым относят, во-первых, соединения в составе различных смесей и в виде разных товаров и, во-вторых, формально эти же вещества, включенные в другие БД. Так, в случае перфтороктановой кислоты (распространенное ПАВ, представитель группы «веществ, вызывающие растущую озабоченность»), на одно соединение приходится 181 «различных» веществ, которые представляют собой (а) реактивы и химикаты, различающиеся чистотой, размером упаковок, фирмами-производителями и другими характеристиками и (б) виртуальные вещества – записи об этом соединении/веществе в других БД и отдельных документах [10].

Опасными считают, как соединения, так и вещества. «Опасные вещества» – более общий термин, тем более, если рассматриваются практические аспекты получения и использования химикатов. В особую группу опасных веществ выделяют сравнительно давно известные соединения, названные ВВРО (табл. 1). Внимание к ним связано с успехами нецелевого анализа, который обнаружил многие из таких соединений в водных и других объектах окружающей среды (назовем их также «новыми загрязнителями», прямой перевод английского названия таких соединений – «возникающие загрязнители»).

БАЗЫ ДАННЫХ

Наиболее современный и полный источник сведений об опасных веществах – химические базы данных. Основные БД, относящиеся к теме статьи и отобранные среди многих родственных массивов информации, охарактеризованы в таблице 2. Их можно разделить на несколько категорий.

Таблица 2. Химические базы данных и опасные соединения/вещества (сентябрь 2023 г.)

Table 2. Chemical databases and dangerous compounds/substances (September, 2023)

№	БД, их тематика и владельцы	Количество объектов	Комментарии, источники информации
Общехимические БД			
1	PubChem [10], биологически важные соединения и вещества, Национальный институт здравоохранения (NIH), США	116 млн соединений, 308 млн веществ	936 источников информации. Описание наиболее распространенных соединений по 20 и более рубрикам. Количество соединений в классификационных группах: безопасность и опасность (Safety and Hazards) – 185057; токсичность (Toxicity) – 118133; химическая безопасность (Chemical Safety) – 180959; соединения из БД EPA (№ 3) – 249670; соединения из БД NORMAN SLE (№ 4) – 115752
2	БД ChemSpider [9], распространенные соединения, Королевское химическое общество (RSC), Великобритания	128 млн соединений и, в меньшей степени, веществ	Разнообразный поиск соединений по многочисленным свойствам и характеристикам. Данные из 277 источников. Характеристики безопасности (Safety) и токсичности (Toxicity) - во вкладке «Свойства» (Properties) справок для многих соединений

№	БД, их тематика и владельцы	Количество объектов	Комментарии, источники информации
Химические БД опасных соединений/веществ			
3	CompTox Chemistry Dashboard [11], химическая опасность, Агентство по охране окружающей среды (EPA), США	1200059 соединений и веществ	Наиболее объемная и детальная из специализированных БД. Подробное описание соединений, характеристики различных видов химической опасности, многочисленные гиперссылки (рис. 1)
4	NORMAN-SLE [12], загрязнители окружающей среды, NORMAN, Европа	115752 соединений, > 117 тыс. веществ (по данным PubChem)	NORMAN - европейская ассоциация лабораторий и исследователей, занимающихся анализом объектов окружающей среды. Эта БД интегрирована в PubChem, состоит из отдельных фрагментов, которые могут рассматриваться и отдельно. В частности, коллекция CECscreen: Screening List for Chemicals of Emerging Concern охватывает соединения группы BBPO (> 50 тыс. соединений и веществ по данным PubChem, > 70 тыс. по другим данным [12, 13]).
Товарная химическая продукция			
5	eChemPortal [14] химическая опасность, Организация экономического сотрудничества и развития (OECD)	от ~ 900000 до ~ 1200000 веществ (наша оценка)	Компиляция из 35 БД. Опасные вещества и их описания. Поиск по идентификаторам веществ, их свойствам и характеристикам, классификационным категориям опасности (GHS)
6	CHEMLIST [15], химическая продукция, Chemical Abstracts Service (CAS), США	> 417000 веществ	Информация о химикатах, выпускаемых в товарном виде и регулируемых международными и национальными нормативными актами. Некоторые свойства и характеристики; нормативные требования и поиск по ним. Нет свободного доступа
7	REACH [16], регулируемые вещества, Европейское химическое агентство (ECHA)	22480 веществ	REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Regulation - регулирование химических веществ: регистрация, оценка, разрешение и ограничения. Регулируемые в ЕС вещества, разнообразные характеристики их опасности, регулирование обращения и работы с ними
8	Haz-Map [17], химия и медицина, фирма Haz-Map, США	13347 соединений (по данным PubChem)	Информация об опасных химических веществах и профессиональных заболеваниях. Бумажные и электронные источники данных. Поиск по веществам, заболеваниям и симптомам
9	GHS [18, 19] классификация и маркировка веществ, ООН	183788 соединений (по данным PubChem)	UN Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) - Глобальная гармонизированная система классификации опасности и маркировки химической продукции ООН. Описание, классификация и маркировка факторов физических угроз, опасности для человека и окружающей среды. Поиск информации по отдельным соединениям удобно проводить, используя БД PubChem

1. Общехимические БД, к ним относятся PubChem и ChemSpider (№№ 1 и 2). Они охватывают существенную долю известных химических соединений (веществ), общее количество которых, по-видимому, составляет сотни миллионов (см. ниже). Первая из этих БД описывает химическое пространство более детально – за счет большего количества информации и многочисленных гиперссылок на другие источники информации. Эта БД поглотила многие более ранние информационные ресурсы. Тем не менее, источником данных ChemSpider, как минимум, нельзя пренебрегать, поскольку эта БД развивается, в основном, независимо и весьма удобна при поиске соединений по их многочисленным свойствам и характеристикам.

Опасные вещества с известными свойствами и характеристиками – составная часть этих БД, но сравнительно небольшая (на уровне 1%). В PubChem число таких соединений измеряется малыми сотнями тысяч (см. табл. 2). По-видимому, это заниженная оценка пространства опасных веществ: соответствующие характеристики не всех веществ этой группы введены в БД. При детальном поиске информации необходимо переходить к специализированным сводкам данных (БД № 3 и другие).

2. Химические БД опасных соединений/веществ. Наибольшая и наиболее информативная из них – CompTox Chemistry Dashboard (№ 3, табл. 2). Она охватывает более 1 млн соединений (веществ), охарактеризованных различными показателями опасности для человека и окружающей среды – характеристиками токсичности, канцерогенности, биodeградации, бионакопления и многими другими. Основные данные присутствуют в БД, другие – можно найти по гиперссылкам на различные источники информации и ресурсы, в том числе позволяющие предсказывать спектральные и другие свойства (рис. 1).

В пространстве опасных веществ выделена группа ВВРО (табл. 1). Для ее прямой характеристики подходит объединенная БД NORMAN-SLE и ее фрагменты (№ 4, табл. 2), один из которых весьма релевантен этой группе «новых загрязнителей». Поиск соединений в БД NORMAN-SLE удобнее осуществлять через платформу PubChem.

В набор информационных ресурсов ассоциации NORMAN входит также БД EMPODAT – данные по присутствию химикатов (Chemical Occurrence Data) в водоемах и, в гораздо меньшей степени, других объектах окружающей среды [20]. Этот массив информации включает 4506 веществ, обнаруженных, что очень значимо, в результате ~ 95 млн наблюдений.

3. В последнюю группу электронных источников информации, представленных в табл. 2, входят БД с №№ 5–9. Их содержание частично повторяет данные из уже рассмотренных БД, но они характерны тем, что в них вещества рассматриваются как товарная химическая продукция с ее классификацией, маркировкой, регулированием, характеристиками опасности, ссылками на принадлежность к разным спискам химикатов и др. За исключением CHEMLIST, доступ к этим БД является открытым; поиск весьма удобен через платформу PubChem. Номенклатура химических товаров массового производства, представляющих собой опасные в той или иной мере

вещества, включает сотни тысяч наименований (см. табл. 2), хотя по заказу можно получить гораздо большее количество реактивов (БД ZINC [21])

The screenshot shows the EPA website interface for the chemical Perfluorooctanoic acid. At the top, there is a navigation bar with links like 'Environmental Topics', 'Laws & Regulations', and 'About EPA'. Below this, a search bar and a 'Search all data' dropdown are visible. The main content area displays the chemical name, its CAS number (335-67-1), and DTXSID (DTXSID8031865). A chemical structure of the acid is shown on the left. The page is organized into several columns of links: 'General' (including ACS Reagent Chemicals, CAMEO Chemicals, ChEBI, etc.), 'Toxicology' (including BindingDB, CalEPA OEHHA, Chemical Checker, etc.), 'Publications' (including Bielefeld Academic Search Engine, BioCaddie DataMed, etc.), 'Analytical' (including IR Spectra on PubChem, MassBank, etc.), and 'Prediction' (including 2D NMR, HSQC/HMBC, etc.). A sidebar on the left provides additional navigation options like 'Chemical Details', 'Executive Summary', 'Physchem Prop.', etc.

Рис. 1. Скриншот экрана верхней части страницы Link (гиперссылки), относящейся к справке для перфтороктановой кислоты в БД CompTox Chemistry Dashboard.

Fig. 1. Top of Link page screenshot (hyperlinks) related to the record for perfluorooctanoic acid in the CompTox Chemistry Dashboard database.

В целом, совокупность современных БД, охватывающих пространство опасных веществ, можно рассматривать как некую единую сеть, объединяемую многими сходными/идентичными веществами и взаимными гиперссылками.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОСТРАНСТВА

Пространство опасных веществ – это условная совокупность всех угроз здоровью человека и окружающей среде, а также физических факторов опасности. Это пространство не стационарно, оно пополняется новыми вредными соединениями, прежде всего из «окружающего» пространства известных веществ – по мере их подробного изучения, обнаружения в объектах окружающей среды и других объектах. Поэтому имеет смысл охарактеризовать разные химические пространства, по отношению к которым рассматриваемое множество является подпространством или надпространством.

Виртуальное пространство – совокупность всех возможных химических соединений. Им чаще всего оперируют специалисты по поиску и разработке новых лекарственных веществ. Число низкомолекулярных соединений (органических, с молекулярной массой до 500 Да), которые возможно

синтезировать при учете правил валентности и известных химических реакций, составляет от 10^{20} до 10^{200} по разным оценкам [2]. Очевидно, то, что известно нам сегодня (10^8 соединений по порядку величины) – это астрономически малая часть (от $\sim 10^{-12}$ до 10^{-192}) всей химической «Вселенной». Для сравнения укажем, что диаметр Земли составляет $\sim 10^{-19}$ от размера реальной Вселенной (оценка по данным [22]).

Пространство известных химических соединений. Его размерность можно приблизительно оценить по двум наиболее крупным химическим БД, здесь не рассмотренным. Первая из них, Chemical Abstracts (CAS) [23], наиболее авторитетный массив информации для многих поколений химиков, не имеющий в последние годы открытого доступа. Сейчас CAS включает данные для 204 млн веществ. К ним относятся прежде всего индивидуальные органические соединения, а также их естественные смеси (например рацематы, смеси углеводов или липидов), комплексные соединения, металлы, сплавы, минералы и др. Указанное число – верхняя граница для пространства известных индивидуальных соединений и их естественных смесей, поскольку к ним относятся не все из перечисленных объектов, и часть веществ в этой БД может быть виртуальной (молекулы *in silico*).

Вторая из БД, ZINC 20 [21], включает вещества из каталогов фирм, поставляющих реактивы и другую химическую продукции. Заявлена информация о 230 млн химикатов, готовых к продаже, и 750 млн соединений, чей синтез возможен по требованию. Эти данные, однако, с трудом поддаются проверке, и неясно, относится ли второе число к известным, так или иначе охарактеризованным соединениям или же к виртуальным объектам. Объединяя приведенные статистические данные, предположим, что пространство известных химических соединений и их естественных смесей находится в диапазоне $150\div 250$ млн, и это нижняя граница оценки.

Пространство опасных химических веществ. Размер этого пространства в целом можно оценить по размеру самых больших специализированных БД, CompTox Chemistry Dashboard и eChemPortal (№№ 3 и 5, табл. 2), которые включают до 1,2 млн соединений и веществ. Это сегодняшняя граница для размера данного пространства. Необходимо иметь в виду, что большинство известных веществ (см. выше) получены в единичных лабораториях в малых количествах и изучены недостаточно, если рассматривать их факторы опасности. По мере вовлечения в оборот каких-то из этих веществ, их опасные свойства могут обнаружиться, и обсуждаемое подпространство должно увеличиться.

Пространство ВВРО. Это малая часть множества опасных соединений, которые обнаруживают прежде всего в воде. Группами, насчитывающими десятки и сотни соединений, они входят в различные официальные списки контролируемых химикатов последних лет (см. например [24]). Общее их количество, по-видимому, хорошо соотносится с европейской БД CECscreen, входящей в состав NORMAN-SLE (№ 4, табл. 2) и, таким образом, составляет $\sim 50\text{--}70$ тыс. соединений (веществ).

Размеры пространства известных и опасных соединений/веществ соотносятся приблизительно как 10^2 к 1. Такое же соотношение по порядку величины - между опасными веществами и «новыми загрязнителями». Эти пропорции показаны приблизительно на рис. 2, где оболочки пространств полупрозрачны, что означает пополнение подпространств – элементами надпространств, например получение новых, в т.ч опасных, соединений, ранее считавшихся виртуальными.

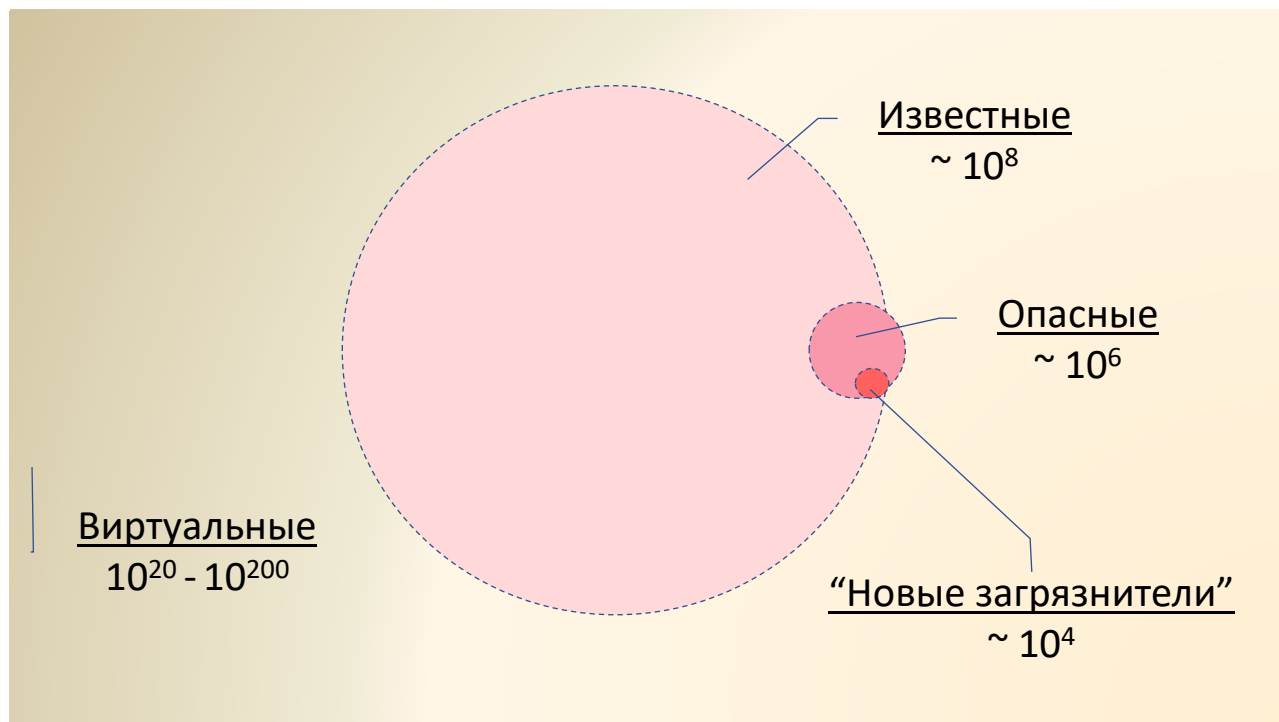


Рис. 2. Схематическое изображение пространств известных, опасных и новых опасных соединений (веществ).

Fig. 2. Schematic representation of the spaces of known, hazardous and new hazardous compounds (substances).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы представили совокупный источник химической опасности как множество существующих опасных веществ, называемое их пространством. Для описания элементов этого и других химических пространств (индивидуальные соединения, а также их некоторые смеси) и оценки их размерности хорошо подходят химические БД. Наиболее релевантные из них охарактеризованы в статье. Они позволяют заключить, что размер пространства опасных веществ составляет приблизительно 1,2 млн и имеет тенденцию к росту. Выделяется подпространство «новых загрязнителей» окружающей среды (несколько процентов пространства опасных веществ), попадающих в последние редакции документов, которые обеспечивают химическую безопасность. Выделение и разграничение различных химических пространств – стартовая позиция для исследования корреляций между структурой и свойствами опасных соединений и получения новых данных о них – в соответствии с последними тенденциями развития химической и

экоинформатики, информационных и химико-аналитических аспектов химической безопасности.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом прикладных и научных исследований и разработок в сфере здравоохранения по государственному заданию ФМБА России (код: 64.001.23.800).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out in accordance with the thematic plan of applied and scientific research and development in the field of healthcare under the state assignment of FMBA of Russia (code: 64.001.23.800).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. О химической безопасности в Российской Федерации. Проект Федерального закона. <https://base.garant.ru/56897108> (дата обращения 18.05.2023).
2. Milman B. L., Zhurkovich I. K. (2017). The chemical space for non-target analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.013>.
3. Мильман Б.Л., Журкович И.К. (2022). Современная практика нецелевого химического анализа. *Журнал аналитической химии*, 77(5), 412–426. <https://doi.org/10.1134/S1061934822050070>.
4. Мильман Б.Л., Журкович И.К. (2024). Новое в методологии химической идентификации. *Журнал аналитической химии*, 79(2), в печати.
5. Black G., Lowe C., Anumol T., Bade J., Favela K., Feng Y. L., Knolhoff A., Mceachran A., Nucez J., Fisher C., Peter K., Quinete N. S., Sobus J., Sussman E., Watson W., Wickramasekara S., Williams A., Young T. (2023). Exploring chemical space in non-targeted analysis: a proposed ChemSpace tool. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(1), 35–44. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04434-4>.
6. Borrel A., Conway M., Nolte S. Z., Unnikrishnan A., Schmitt C. P., Kleinstreuer N. C. (2023). ChemMaps.com v2.0: exploring the environmental chemical universe. *Nucleic Acids Research*, gkad380. <https://doi.org/10.1093/nar/gkad380>.
7. Hulleman, T., Turkina, V., O'Brien, J. W., Chojnacka, A., Thomas, K. V., Samanipour, S. (2023). Critical assessment of covered chemical space with LC-HRMS non-targeted analysis. *ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-5x55c>.
8. Contaminants of emerging concern. https://en.wikipedia.org/wiki/Contaminants_of_emerging_concern (дата обращения 18.05.2023).
9. ChemSpider. <http://www.chemspider.com> (дата обращения 25.09.2023).
10. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения 25.09.2023).
11. CompTox Chemistry Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard> (дата обращения 25.09.2023).
12. NORMAN-SLE. <https://www.norman-network.com/nds/SLE> (дата обращения 25.09.2023).

13. Meijer J., Lamoree M., Hamers T., Antignac J. P., Hutinet S., Debrauwer L., Covaci A., Huber C., Krauss M., Walker D.I., Schymanski E.L., Vermeulen R., Vlaanderen J. (2021). An annotation database for chemicals of emerging concern in exposome research. *Environment International*, 152, 106511. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106511>.
14. eChemPortal. <https://www.echemportal.org/echemportal> (дата обращения 19.05.2023).
15. CHEMLIST. <https://www.cas.org/support/documentation/regulated-chemicals> (дата обращения 20.05.2023).
16. REACH Registration statistics. <https://echa.europa.eu/registration-statistics> (дата обращения 25.09.2023).
17. Haz-Map. <https://haz-map.com> (дата обращения 20.05.2023).
18. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). <https://unece.org/about-ghs> (дата обращения 20.05.2023).
19. Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции. https://unece.org/sites/default/files/2022-04/GHS_Rev9R.pdf (дата обращения 20.05.2023).
20. Norman Empodat Database. <https://www.norman-network.com/nds/empodat/chemicalStatistics.php> (дата обращения 25.09.2023).
21. ZINC20. <https://zinc20.docking.org> (дата обращения 20.05.2023).
22. Таблица размеров существующих во вселенной. Микро и макромир. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/SizesInUniverse> (дата обращения 20.05.2023).
23. CAS. <https://www.cas.org/about/cas-content> (дата обращения 25.09.2023).
24. Pandey A., Kasuga I., Furumai H., Kurisu F. (2023). Concurrent Analysis of 84 Compounds among Emerging Contaminants Listed by the Ministry of the Environment, Japan, in Domestic Wastewater Treatment Plants Using Liquid Chromatography and High-resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS). *Journal of Water and Environment Technology*, 21(2), 108–118. <https://doi.org/10.2965/jwet.22-076>.

References:

1. Chemical Safety in the Russian Federation. Draft Federal Law. <https://base.garant.ru/56897108> (accessed 18.05.2023), (in Russ.).
2. Milman B. L., & Zhurkovich I. K. (2017). The chemical space for non-target analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.013>
3. Milman B. L., & Zhurkovich I. K. (2022). Present-Day Practice of Non-Target Chemical Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 77(5), 537–549. <https://doi.org/10.1134/S1061934822050070>.
4. Milman B. L., & Zhurkovich I. K. (2024). New in the Procedure of Chemical Identification. *Journal of Analytical Chemistry*, 79(2), in print.
5. Black G., Lowe C., Anumol T., Bade J., Favela K., Feng Y. L., Knolhoff A., Mceachran A., Nucez J., Fisher C., Peter K., Quinete N. S., Sobus J., Sussman E., Watson W., Wickramasekara S., Williams A., & Young T. (2023). Exploring chemical space in non-targeted analysis: a proposed ChemSpace tool. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(1), 35–44. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04434-4>.
6. Borrel A., Conway M., Nolte S.Z., Unnikrishnan A., Schmitt C.P., & Kleinstreuer N.C. (2023). ChemMaps.com v2.0: exploring the environmental chemical universe. *Nucleic Acids Research*, gkad380. <https://doi.org/10.1093/nar/gkad380>.
7. Hulleman, T., Turkina, V., O'Brien, J. W., Chojnacka, A., Thomas, K. V., & Samanipour, S. (2023). Critical assessment of covered chemical space with LC-HRMS non-targeted analysis. ChemRxiv. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-5x55c>.
8. Contaminants of emerging concern. https://en.wikipedia.org/wiki/Contaminants_of_emerging_concern (accessed 18.05.2023).
9. ChemSpider. <http://www.chemspider.com> (accessed 25.09.2023).

10. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (accessed 25.09.2023).
11. CompTox Chemistry Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard> (accessed 25.09.2023).
12. NORMAN-SLE. <https://www.norman-network.com/nds/SLE> (accessed 25.09.2023).
13. Meijer J., Lamoree M., Hamers T., Antignac J. P., Hutinet S., Debrauwer L., Covaci A., Huber C., Krauss M., Walker D.I., Schymanski E.L., Vermeulen R., & Vlaanderen J. (2021). An annotation database for chemicals of emerging concern in exposome research. *Environment International*, 152, 106511.
14. eChemPortal. <https://www.echemportal.org/echemportal> (accessed 19.05.2023).
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106511>.
15. CHEMLIST. <https://www.cas.org/support/documentation/regulated-chemicals> (accessed 20.05.2023).
16. REACH Registration statistics. <https://echa.europa.eu/registration-statistics> (accessed 25.09.2023).
17. Haz-Map. <https://haz-map.com> (accessed 20.05.2023).
18. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).
<https://unece.org/about-ghs> (accessed 20.05.2023).
19. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).
https://unece.org/sites/default/files/2021-09/GHS_Rev9E_0.pdf (accessed 20.05.2023).
20. Norman Empodat Database. <https://www.norman-network.com/nds/empodat/chemicalStatistics.php> (accessed 25.09.2023).
21. ZINC20. <https://zinc20.docking.org> (accessed 20.05.2023).
22. Table of dimensions existing in the universe. Micro and macrocosm.
<https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/SizesInUniverse> (accessed 20.05.2023) (in Russ.).
23. CAS. <https://www.cas.org/about/cas-content> (accessed 25.09.2023).
24. Pandey A., Kasuga I., Furumai H., Kurisu F. (2023). Concurrent Analysis of 84 Compounds among Emerging Contaminants Listed by the Ministry of the Environment, Japan, in Domestic Wastewater Treatment Plants Using Liquid Chromatography and High-resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS). *Journal of Water and Environment Technology*, 21(2), 108–118.
<https://doi.org/10.2965/jwet.22-076>.



Инновационные технологии ликвидации последствий разливов нефти адсорбционным разделением нефти и воды. Обзор

Р. А. Исмаилова¹✉, Э. Н. Алиев¹, С. А. Герайбейли²

¹Научно-исследовательский институт Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия Баку, Азербайджан, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Азербайджанский Государственный университет Нефти и Промышленности Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 02.06.2023 г.; после доработки: 29.09.2023 г. принята в печать: 02.10.2023 г.

Аннотация – Транспортировка сырой и очищенной нефти по суше и морю включает факторы риска разлива нефти, что является одним из источников загрязнения нашей планеты. Сохранение экологической стабильности окружающей среды можно обеспечить уменьшением степени риска аварийных ситуаций, а также технологиями, устраняющими их последствия. В обзоре рассмотрены предложенные за последние три года новые технологии, касающиеся адсорбционного разделения нефти и воды, способствующих ликвидации последствий разливов нефти, в том числе и в водных акваториях. Приведены достижения последних лет, касающиеся выбора модифицирующих агентов, а также условий модификации, обеспечивающие повышение адсорбционной способности полученных композитов. Представлены композиционные материалы, полученные модификацией традиционных адсорбентов, с такими свойствами как супергидрофобность, стойкость к биологическому разложению, плавучесть, возможность многократного использования. Отмечены индивидуальные преимущества сорбентов, которые представляют собой композитные губки, мембраны, аэрогели, гидрофобную бумагу, пленки из полимерных микросфер, магнитные композиты.

Ключевые слова: ликвидация разливов нефти; разделение нефти и воды; сорбенты; методы модификации сорбентов.

Technologies for elimination of chemical hazards

Innovative technologies for oil spill response by adsorption separation of oil and water – a review

Rugiya A. Ismailova¹✉, Elshan N. Aliyev¹, and Samira A. Garaybeyli²

¹Scientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan

Abstract – The transportation of crude and refined oil by land and sea includes the facts of the risk for the emergence of one of the sources of pollution of our planet, which is a consequence of an oil spill. The preservation of the ecological stability of the environment can be ensured by reducing the risk of accidents, as well as technologies that eliminate their consequences. The article discusses the proposed new technologies over the past three years regarding the adsorption separation of oil and water, which contribute to the elimination of the consequences of oil spills, including in water areas. The achievements of recent years regarding the choice of modifying agents, as well as the modification conditions that provide an increase in the adsorption capacity of the obtained composites, are presented. Composite materials are presented, obtained by modifying traditional adsorbents, endowed with such properties as superhydrophobicity, resistance to biological decomposition, buoyancy, and the possibility of repeated use. The individual advantages of sorbents, which are composite sponges, membranes, aerogels, hydrophobic paper, films of their polymeric microspheres and magnetic composites, are noted.

Keywords: oil spill response; separation of oil and water; sorbents; methods for modifying sorbents.

ВВЕДЕНИЕ

Мировая индустриализация не исключает наличия последствий, представляющих потенциальную угрозу, способную вызвать экологическую катастрофу нашей планеты. Один из наиболее распространенных источников загрязнения окружающей среды связан с разливами нефти во время многотонных перевозок ее по морю и в результате выхода из строя оборудования, актов терроризма или стихийных бедствий [1, 2].

Достаточно вспомнить разлив нефти во время войны в Персидском заливе (около 8 млн баррелей), обрушение буровой установки Deepwater Horizon на месторождении Макондо в штате Луизиана США (4,9 млн баррелей), раскол танкера AmocoCadiz, севшего на мель у берегов Атлантического побережья Франции (1,63 млн баррелей) и др. Образовавшиеся так называемые «нефтяные пятна», привели к оксигенации и токсическому воздействию на обитателей водной среды. При разливе нефти также создается серьезная угроза наземной экосистеме и здоровью человека [3].

В этой связи усилия исследователей многих стран направлены на решение актуальной проблемы - устранения последствий разливов нефти.

Выбор технологии ликвидации разливов нефти связан с реальной оценкой степени риска, а также с возможностями страны для применения того или иного метода ликвидации последствий разлива нефти с учетом информации об имеющихся научных достижениях.

Существующие методы ликвидации разливов нефти [4] представлены в таблице 1.

Естественный метод ликвидации разливов нефти обусловлен химическими изменениями и физической трансформацией нефти под воздействием природных факторов (естественное рассеивание), приводящими к изменению таких характеристик нефти как плотность, вязкость, летучесть, температура застывания и др. [5, 6]. Результат природного воздействия проявляется такими явлениями как испарение, дисперсия, растворение,

эмульгирование фотоокисление, седиментация и биоразложение, известными под собирательным термином «выветривание», являющимися важными факторами при выборе последующего метода очистки водной поверхности [7].

Все известные методы для удаления нефтепродуктов с водной поверхности имеют свои недостатки. Для осуществления физической сегрегации требуется вводить в смесь вода-нефть большое количество энергии, например, звуковой, тепловой, электрической, магнитной, энергии излучения и т.д. Эти способы требуют дорогостоящее оборудование и большие эксплуатационные расходы.

Для химического разрушения внутренней структуры водно-масляной смеси не требуется большого потребления энергии, однако, эффективность сегрегации зависит от выбора химического вещества, а также от таких факторов как дозировка добавки, температура, pH и прочих, в зависимости от внутренней структуры водно-масляной смеси, которая подвергается разрушению.

Таблица 1. Методы ликвидации разливов нефти

Table 1. Oil Spill Response Techniques

Категория метода	Наименование метода
Естественный метод	Естественное рассеивание
Физический метод	Адсорбция Механическое удаление Промывка под давлением
Химический метод	Диспергаторы Дезэмульгаторы Гелеобразующие отвердители Сульфатные пленочные химикаты
Биологический метод	Биоремидитация Фиторемидитация

Биологический метод сегрегации характерен длительностью процесса, связанной с культивацией микроорганизмов [8]. Кроме того, разрушение структуры вода-нефть может сопровождаться образованием побочных химических веществ, присутствие которых может привести к загрязнению окружающей среды. Так, например, механизм деградации ароматических углеводородов сложный и связан с этапом окисления бензольного кольца с образованием эпокси группы либо дигидроксисоединения, которые дегидрируются с образованием диола. Последующие превращения аналогичны этапам деградации алканов [9]. Для обеспечения эффективной микробной обработки углеводородов принимаются во внимание такие факторы как свойства микроорганизмов, характеристики углеводородов и условия процесса [10].

Адсорбционное разделение нефти и воды

Одним из широко используемых методов очистки воды, загрязненной нефтью, являются адсорбционные методы, поскольку они считаются наиболее перспективным решением из-за их простоты и высокой эффективности.

Адсорбционный процесс представляет собой концентрацию углеводородов на поверхности сорбента, поэтому для реализации адсорбционного метода оптимальным является выбор материалов, демонстрирующих бóльшую поглощающую способность.

В качестве сорбентов известно применение различных неорганических и органических материалов.

Неорганические сорбенты представляют собой цеолиты, графит, перлит, диоксид кремния, вулканический пепел, вермикулиты, диатомит и т. д.

Сорбирующие материалы бывают искусственными (синтетическими) и природными. Синтетические адсорбенты часто получают из промышленных отходов, осадков сточных вод и полимерных адсорбентов. Они не биоразлагаемые, захоронение их на полигонах нежелательно с точки зрения экологии.

Природные материалы из натуральных волокон и органических адсорбентов («зеленые адсорбенты») – древесина, солома, шелуха зерновых культур, отходы переработки льна, опилки и т. д. нетоксичны, легко перерабатываются и имеют низкую стоимость. Несмотря на то, что адсорбционная способность «зеленых адсорбентов» относительно низкая, интерес к их использованию не утрачен [11].

Сорбенты из природных материалов

1. На основе древесного волокна

Целлюлоза, являясь основным компонентом любой растительной клетки, благодаря наличию на поверхности большого количества гидроксильных групп, после специальной обработки преобразуется в многофункциональный материал. При ультразвуковой обработке древесины, очищенной деионизированной водой, с последующим кипячением в растворе сульфита и гидроксида натрия для удаления большей части лигнина, последующей сушки вымораживанием получают древесное волокно. Древесное волокно переводят в суспензию с помощью раствора пентагидратанитрата висмута и деионизированной воды, затем по каплям добавляют раствор бромида калия. Промывкой деионизированной водой и сушкой в вакууме получают композитную губку на основе древесного волокна [12]. На примере разделения эмульсии вода–керосин эффективность разделения предложенной древесной губки показана на рисунке 1 [12].

Полученная губка не поддается биологическому разложению и может вполне заменить искусственные синтетические материалы.

2. На основе гидрофобной бумаги

Наряду с использованием губчатых адсорбентов на основе растительных материалов предлагается рассматривать растительные волокна в качестве основного сырья для производства гидрофобной бумаги. Учитывая, что бумага

обладает сверхгидрофильностью, приводящей к ее набуханию и повреждению, для придания стабильной супергидрофобности, технология ее получения должна предусматривать построение иерархической микро-наноструктуры на поверхности, обеспечивающей эффективность разделения эмульсии вода–нефть.

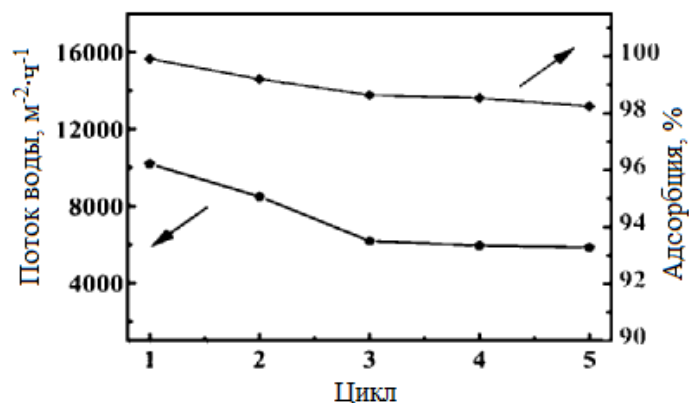


Рис. 1. Изменение пропускной способности древесной губки и эффективности разделения эмульсии вода-керосин после каждого цикла.

Fig. 1. Change in the capacity of the wood sponge and the separation efficiency of the water-kerosene emulsion after each cycle.

Технология получения гидрофобной бумаги [13] на основе модифицированного крахмала включает следующие этапы:

- Перемешивание измельченной бумаги с N,N-диметилацетамидом при комнатной температуре для получения однородной пульпы;
- Получение модифицированного крахмала этерификацией посредством добавления пальмитоилхлорида и перфтордецилтриэтоксисилана при 80°C в течение 5 ч, промывания деионизированной водой, фильтрования и сушки;
- Получение раствора модифицированного крахмала диспергированием модифицированного крахмала гидрофобным диоксидом кремния и N,N-диметилацетамидом;
- Добавление раствора модифицированного крахмала при перемешивании к полученной бумажной пульпе в течение 24 часов с получением смешанной суспензии;
- Добавление раствора глутарового альдегида с рН = 1 с массовой концентрацией 10% к полученной смешанной суспензии, перемешивая в течение 24 ч до полного сшивания бумажного волокна с модифицированным крахмалом;
- Удаление избытка растворителя фильтрованием, последующую сушку до постоянного веса с получением гидрофобной бумаги на крахмальной основе.

С помощью сканирующего электронного микроскопа были установлены бесчисленные переплетения волокна с образованием пор микронного размера, при котором наноразмерные гидрофобные частицы кремнезема, равномерно обволакивают каждое волокно, создавая слоистую микро-наноструктуру на поверхности бумаги, при этом улучшая липофильные свойства [13].

3. На основе липовых опилок

Помимо высокой супергидрофобности для адсорбентов, используемых для устранения разливов нефти в морских акваториях, немаловажным фактором является высокая плавучесть. Именно с этой позиции рассматривается возможность использования липовых опилок с плавучестью 69,7% и объемной плотностью 0,106% [14]. Сорбционные свойства опилок липы были улучшены ультразвуковой обработкой с частотой 35000 Гц в течение 4 часов при температуре 25°C. Результаты экспериментов по очистке от отработанного автомобильного топлива с высокой молекулярной массой и тяжелым фракционным составом, показали степень извлечения углеводородов более 99%.

4. На основе лигнина

Не остался без внимания лигнин, природный высокомолекулярный полимер, который уступает по свойствам только целлюлозе [15]. Активированный путём щелочной обработки лигнин помещают в полярный растворитель, медленно добавляют инициатор, нагревают до 90 – 180°C. Затем добавляют инициатор к полученному раствору щелочного лигнина, нагревают до 90 – 180°C в присутствии азота, медленно прибавляют алканметоксисилан, отстаивают модифицированный раствор щелочного лигнина и высушивают. Модифицированный щелочной лигнин растворяют в полярном растворителе, замачивают в нем меламинавую губку, извлекают губку и сушат, получая микро-наномодифицированную лигнином губку, у которой угол смачивания поверхности 164°, соответствующий уровню супергидрофобности. Эффективность разделения для раствора керосин-вода составляет 98,36%, толуол-вода 98,31%, водно-петролейного эфира 98,83%.

Углеродные сорбенты

В последнее время проявлен интерес к созданию адсорбентов на основе углерода, который считается лучшим компонентом, обладающим большой площадью поверхности, низкой плотностью, большим объемом пор, а также стабильностью и экологической безопасностью.

Предложен способ приготовления гидрофильно-олеофобного материала для разделения нефть–вода, представляющего собой аэрогель на основе нановолокна, легированного углеродными нанотрубками [16].

Углеродные нанотрубки, нановолокно и сшивающий агент перемешивают до однородного состояния, затем раствор замораживают. Полученный композит модифицируют фторсодержащим поверхностно-активным веществом. Авторами получено СЭМ-изображение аэрогеля, показавшее равномерное распределение углеродных нанотрубок в сетчатой структуре нановолоконного аэрогеля. Результаты испытания, полученные на примере разделения эмульсии вода-толуол, приведены на рисунке 2. Сравнительные результаты эффективности разделения для различных углеводородов приведены на рисунке 3 [16].

Эффект разделения объясняется тем, что поверхность нановолоконного аэрогеля, модифицированная перфтороктаноатом натрия, обладает

гидрофильно-олеофобными свойствами и позволяет пройти более мелким каплям воды через фторсодержащий олеофобный сегмент на поверхности, которые затем входят в гидрофильный слой карбоксилата натрия, отфильтровываются через гидрофильную структуру аэрогеля.

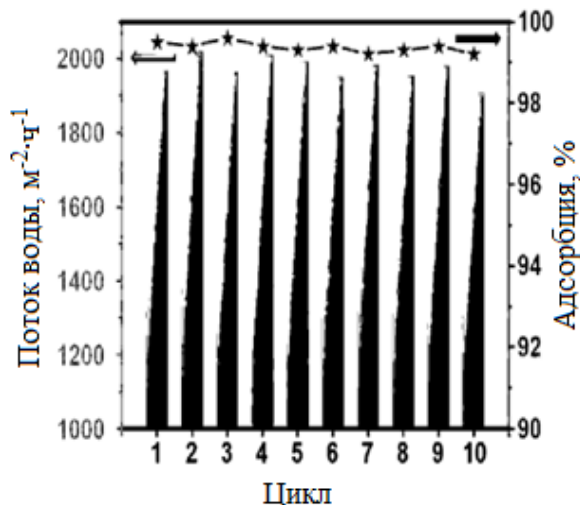


Рис. 2. Эффективность разделения эмульсии вода-толуол.

Fig. 2. Separation efficiency emulsions water-toluene.

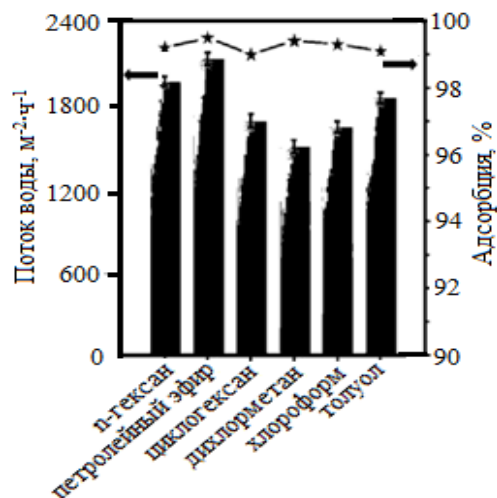


Рис. 3. Эффективность разделения водных эмульсий различных УВ.

Fig. 3. Separation efficiency emulsions various hydrocarbons

Относительно крупные капли масла блокируются фторсодержащим олеофобным сегментом на поверхности и существуют вне структуры аэрогеля, тем самым реализуя разделение масла и воды. Использование различных эффектов углеродных нанотрубок и комплексов поверхностно-активных веществ позволило достичь высоких показателей разделения нефти и воды.

Мембранное разделение нефти и воды

Достижением последних лет в технологии разделения нефти и воды можно считать возросший интерес исследователей к новым направлениям, одним из которых является разделение мембраной, основанное на различии свойств смачивания поверхности водой и нефтью.

Создана мембрана для разделения нефти и воды, представляющая собой асимметричную волокнистую мембрану, которую можно использовать с обеих сторон. Одна сторона мембраны представляет собой гидрофобный слой, полученный смешением раствора полимолочной кислоты в органическом растворителе с раствором нанотрубок с содержанием 1–15%, а другая сторона представляет собой амфифильную волокнистую мембрану, полученную смешением раствора полимолочной кислоты в органическом растворителе с наножидкостью на основе диоксида кремния [17].

Если гидрофобный слой (многостенные углеродные нанотрубки) расположен сверху, через него проходит нефть, а вода блокируется. Выделенная нефть и небольшое количество оставшейся воды далее разделяются на амфифильном волокнистом слое, пропуская воду и задерживая нефть. Возможна перемена последовательности операций разделения

изменением положения слоев мембраны. Результаты разделения при использовании предложенной мембраны, отражающие практически одинаковый эффект для разных компонентов нефти представлены на рисунке 4 [17].

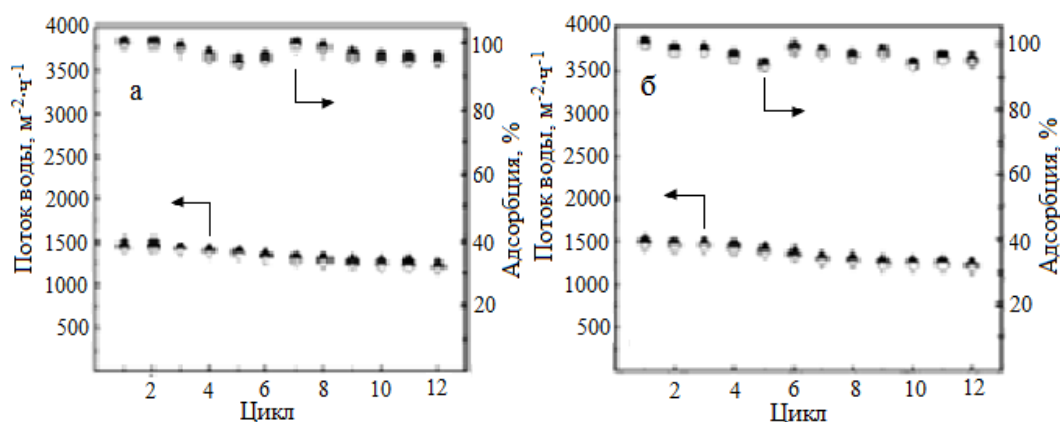


Рис .4. Диаграмма изменения пропускной способности мембраны и эффективности разделения в течение 12 циклов: а - вода/н-гексан; б - вода/петролейный эфир.

Fig .4. Diagram of changes in membrane throughput and separation efficiency during 12 cycles: a - water / n-hexane; b - water/petroleum ether.

Введение двух наноматериалов в состав предложенной разлагаемой мембраны позволило улучшить механические свойства с близким к идеальному эффектом разделения нефти и воды.

Надо отметить, что при изготовлении мембран принимается во внимание вопрос обеспечения повторного использования с целью продления коммерческого срока жизни. Авторы разработки [18] решили эту проблему сочетанием высокой гидрофильности совместно с иерархической морфологией поверхности, обеспечивающей высокий поток воды с отталкиванием масла на поверхности полученного волокна. Мембрана содержит нановолокно из полиакрилонитрила (ПАН), оксид графена (ОГ) и наночастицы диоксида кремния. Оксид графена встроен в нановолокна ПАН, образуя узлы, а наночастицы диоксида кремния находятся на поверхности нановолокон ПАН, образуя микро-нановыступы на поверхности нановолокна. Гибридные мембраны ПАН-SiO₂, ПАН-ОГ и ПАН-ОГ-SiO₂ приготовлены растворением определенного количества ПАН в диметилформамиде (ДМФА) при перемешивании в течение 24 часов при 60°C. Затем с помощью ультразвуковой обработки диоксид кремния и/или оксид графена по отдельности диспергировали в ДМФА в течение 6 часов. Полученные дисперсии смешивали с предварительно приготовленными растворами ПАН при магнитном перемешивании в течение 12 часов для получения гомогенного раствора ПАН-SiO₂, ПАН-ОГ и ПАН-ОГ-SiO₂. Проведенные испытания показали результаты, представленные на рисунке 5.

Сформированные иерархические структуры ПАН-ОГ-SiO₂ мембраны имеют повышенную гидрофильность, обеспечивающую >99% извлечения нефти благодаря кислородсодержащим группам за счет как SiO₂, так и ОГ. После пропускания через мембрану поток становится прозрачным.

Широкое распространение получило мембранное разделение нефти и воды, используя такие материалы как металлическая сетка, полимерная мембрана, пена, фильтровальная бумага, волокнистая ткань и т. д. [19].

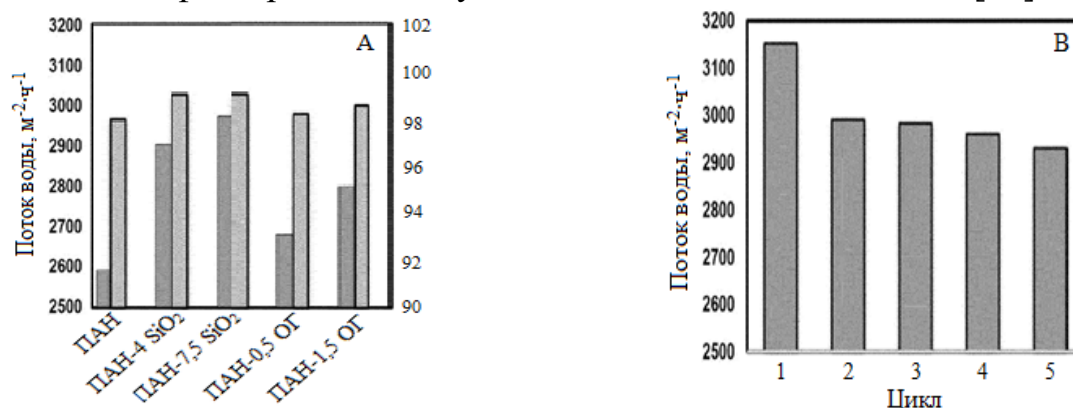


Рис 5. Эффективность разделения мембраны, содержащей нановолокно ПАН, ОГ и наночастицы диоксида кремния: А - проходящий поток и адсорбция нефти гибридной мембраны с различными нано наполнителями; В – изменение проходящего потока от очередности цикла для гибридной мембраны ПАН-7,5 SiO_2 -1,5ГО.

Fig. 5. Separation efficiency of a membrane containing PAN nanofiber, GO, and silicon dioxide nanoparticles: A - passing flow and oil adsorption of a hybrid membrane with various nanofillers; B – change in the passing flow from the sequence of the cycle for the PAN-7,5 SiO_2 -1,5 GO hybrid membrane.

Среди перечисленных адсорбентов, металлическая сетка обладает механической стабильностью, то есть она долговечна, а также контролируемым размером пор и легкостью. Несмотря на присущие ей положительные качества, она не лишена недостатков. Длительность использования приводит к загрязнению поверхности, блокирует поры, изменяя смачиваемость, тем самым снижая эффективность разделения [20].

Для повышения производительности процесса разделения нефти и воды поверхность медной сетки очищают разбавленной соляной кислотой, деионизированной водой и этанолом. После вакуумной сушки при 80°C очищенную медную сетку погружают в раствор, содержащий дигидрофосфат натрия и перекись водорода при молярном соотношении 1:1 и выдерживают в течение 6 ч при комнатной температуре, в результате поверхность медной сетки окисляется с образованием кристаллов $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. На втором этапе добавляют нитрат цинка и бензимидазол при соотношении 1:3. Сетку погружают в раствор поливинилпирролидона в метаноле на 30 минут, чтобы поверхность медной сетки была заполнена молекулами поливинилпирролидона, затем осуществляют вакуумное отверждение при 120°C в течение 2 часов. Полученный медный сетчатый материал обладает способностью к самоочищению, что позволит предотвратить загрязнение мембраны [21].

Пеноуглеродная мембрана для разделения водонефтяных эмульсий получена нагреванием меламиновой губки до $300 - 500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $1 - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде азота в течение 1 – 6 часа с последующим охлаждением. Полученный пеноуглеродный материал погружали в воду, сворачивали в пленку и высушивали [22]. Полученная пленка представляет собой гибкую

мембрану, которую можно сгибать и складывать, сохраняя при этом высокую механическую прочность. Эффект разделения был проверен с толуолом, дихлорэтаном, бензином, н-гексаном. Помимо высокой скорости разделения, к преимуществу пленки относится доступность сырья, простота способа получения, что также важно для промышленной реализации.

Примером мембранного разделения нефти и воды также является композитная мембрана, которая в качестве основы содержит пористый опорный слой, представленный полиэфирсульфоном, промежуточный слой из прореагировавших звеньев полифункционального ацилгалогенида, содержащего хотя бы две ацилгалогенидные группы и полидофамин (ПДА). Поверхностный слой представлен осажденными частицами углерода, полученными из карбида титана, с площадью поверхности 2200 – 3000 м²/г, объемом пор 0,9 – 1,8 см³/г. Углеродные частицы в общей массе промежуточного слоя присутствуют в количестве от 0,01 до 4%.

Для получения композитной мембраны на поверхность пористого опорного слоя заливают раствор дофамина в полярном растворителе, имеющего рН 7 – 10 до достижения содержания дофамина в растворе 0,1 – 10 г/л. Образовавшийся слой полидофамина сушат при 25 – 125°C в течение 0,1 – 24 часов, затем осаждают частицы углерода [23].

Осаждение частиц углерода может быть осуществлено, например, посредством электростатических сил. При использовании не агломерированных (хорошо разделенных) углеродных частиц карбидного происхождения (УКП), происходит их равномерное осаждение, сохраняя при этом одинаковое расстояние между соседними частицами. Результаты испытания композитной мембраны на примере дизельного топлива приведены на рисунке 6 [23].

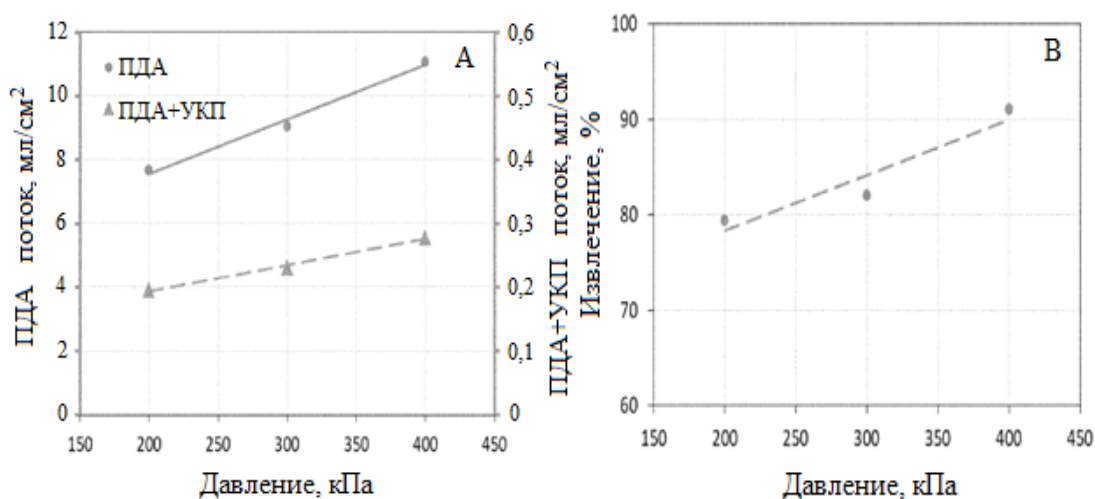


Рис. 6. Влияние трансмембранного давления на показатели процесса разделения дизельного топлива и воды: А – изменение потока воды через мембраны с покрытием ПДА и ПДА + УКП; В – изменение эффективности извлечения дизельного топлива с использованием ПДА + УКП.

Fig. 6. Influence of transmembrane pressure on the parameters of the process of choosing diesel fuel and water: A - change in water flow through membranes, absorption of PDA (polydofoamine) and PDA + CDC (carbide-derived carbon); B – change in the efficiency of detection of diesel fuel in the Collection of PDA + CDC.

Несмотря на то, что увеличение трансмембранного давления привело к увеличению потока очищенной воды, прошедшему через мембрану, содержащую полидофамин, оно значительно повысило эффективность извлечения дизельного топлива при использовании покрытия ПДА + УКП.

Созданная композитная мембрана может быть использована для удаления дизельного топлива, мазута, керосина, ароматических или алифатических углеводов.

Трехмерные сорбенты

Среди новых адсорбентов для разделения нефти и воды, обладающих достаточной пористостью и большой удельной поверхностью, выделяются трехмерные адсорбенты.

Полиуретановая (ПУ) губка, представляющая собой трехмерный пористый материал, с одной стороны обладает низкой плотностью, хорошей эластичностью и высокой скоростью впитывания. С другой стороны, поверхность губки, содержащая гидрофильные гидроксильные и карбоксильные группы, не является идеальной для поглощения гидрофобной нефти [24]. Однако в последние годы появилось много работ по модификации ПУ губок с использованием общих методов приготовления полиуретановых адсорбентов, включающие химическое осаждение, нанесение покрытия погружением, полимеризацию, метод горячего растворения и т. д. [25–27].

Разработан способ получения полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силаном и полиолефином, способной разделять нефть и воду [28]. Приготавливают раствор А из дофамина и силана в метаноле. В полученный раствор погружают полиуретановую губку. Для получения раствора Б олефин с числом атомов углерода 12–18, предпочтительно гексадец, перемешивают с петролейным эфиром в присутствии инициатора – азобисизогептанонитрила. Пропитанную раствором А полиуретановую губку помещают в раствор В на 1 час. Концентрация дофамина в растворе А составляет 0,8–8 г/л, а концентрация силана составляет 4–40 г/л, процентное содержание олефина по массе в растворе В составляет 12%–40%, а инициатора 0,1%–1%. Полидофамин прочно фиксируется на поверхности полиуретановой губки за счет содержащейся в нем катехиновой функциональной группы. Результаты испытания губки, полученной при использовании различных концентраций дофамина и силана (примеры 1–5) проведенные для разделения н-гексан/вода, отражены в таблице 2.

Дополнительная модификация полиолефином, полученным сополимеризацией силана с олефином, придает предложенному адсорбенту превосходные гидрофобные и липофильные свойства.

Модифицированная полиуретановая губка, имеет значительное увеличение, как контактного угла, начальной адсорбционной способности, так и регенеративной адсорбционной способности.

Повторное пропитывание раствором В оказывает решающее значение для улучшения эффекта модификации полиуретановой губки.

Свойства сжатия полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силианом и полиолефином, показаны на рисунке 7 [28].

Таблица 2. Адсорбционная способность полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силианом и полиолефином.

Table 2. Adsorption capacity of polyurethane sponge modified with polydopamine, silane and polyolefin.

№	Количество использованного модификатора, г		Адсорбционная способность после 1-го цикла	Адсорбционная способность после 10-го цикла	Краевой угол смачивания
	Дофамин	Силан			
1	0,4	2	89	81	149°
2	0,6	3	75	68	135°
3	0,8	4	76	68	147°
4	0,5	3	83	75	148°
5	0,7	3	88	79	150°
6	—	—	—	—	101°

Многократное использование губки позволяет сохранить высоту сжатия практически неизменной.

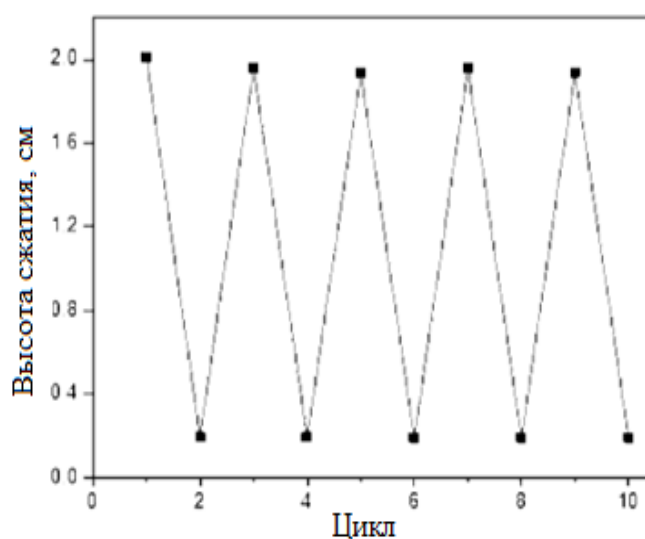


Рис. 7. Изменение высоты сжатия модифицированной полиуретановой губки в зависимости от цикла использования.

Fig. 7. Changing the compression height of the modified polyurethane sponge depending on the cycle of use.

Способ изготовления гидрофобной губки, наполненной углеродными нанотрубками, позволил обогатить ее гидроксильными группами [29]. Перед реакцией окисления осуществляют ультразвуковую очистку полиуретановой губки ацетоном, абсолютным этанолом и дистиллированной водой последовательно в течение 20 мин для каждого реагента. Очищенную

полиуретановую губку сушат в вакууме при температуре 80°C в течение 24 часов. Подготовленную губку погружают в раствор $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, после окисления добавляют гидроксированные углеродные нанотрубки, связующий силановый агент и бензольный растворитель для получения модифицированного раствора. Результаты испытания на гидрофобность представлены на рисунке 8 [29].

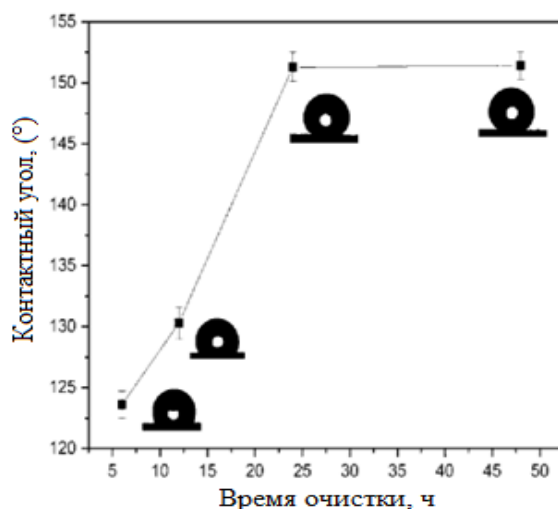


Рис.8. Изменение контактного угла в зависимости от времени очистки.

Fig.8. Change in contact angle with cleaning time.

Проведенные испытания на гидрофобность при использовании октадецилтрихлорсилана в качестве связующего агента показали, что с увеличением времени связывания контактный угол с водой постепенно увеличивается, достигая максимума при времени очистки 24 ч, сохраняя значение гидрофобности при последующем увеличении времени. С одной стороны, углеродные нанотрубки увеличили шероховатость поверхности полиуретановой губки, улучшили гидрофобность, повысили эффективность разделения нефти и воды, а с другой стороны, сами углеродные нанотрубки также способствуют увеличению скорости поглощения нефти полиуретановой губкой.

Использованию меланиновой губки также посвящена работа [30], в которой предложена ее модификация посредством разработанной нижеприведенной технологии.

Полидиметилсилоксан с концевыми гидроксильными группами, этилортосиликат и дибутилдилаурат растворяли в н-гексане, добавляли газофазный нано- SiO_2 , диспергировали ультразвуком и перемешивали магнитной мешалкой, получая композитный раствор ПДМС/ SiO_2 . В этот композитный раствор добавляли измельченную меланиновую губку, которую извлекали через 30 минут и после отверждения сушили в печи при 55°C для получения модифицированной ПДМС/ SiO_2 губки.

Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ3030 изображение меланиновой губки до и после модификации указывает на то, что модифицированное вещество прочно прикреплено к скелету губки.

По сравнению с не модифицированной губкой модифицированная губка сохраняет хорошую пористость.

Микрофотографии губки, снятые до и после модификации показали, что поверхность исходной структуры губки является гладкой, а поверхность модифицированной губки – шероховатой.

Поглощающую способность губки рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

где: m_1 – масса губки после поглощения нефти;

m_0 – масса губки до поглощения нефти.

Модифицированная губка обладает хорошей термостойкостью, плавает на поверхности воды, в отличие от не модифицированной губки, впитывающей воду и погружающейся на дно.

Модификация свойств материалов для разделения нефти и воды

Появились изобретения, целью которых является создание функциональных материалов для разделения нефти и воды, связанной с возможностью придания определенных свойств.

Авторы работы [31] разработали технологию, которая позволила увеличить рециркуляцию материала для водонефтяного разделения, устойчивого к растрескиванию и разрушению. Предложенная технология включает следующие стадии:

- реакция нановолокна целлюлозы с полиэтиленгликолем при температуре 25 – 30°C с получением каркаса аэрогеля;
- погружение каркаса аэрогеля из полиэтиленгликоль-целлюлозного нановолокна в дофамин при температуре 25 – 30°C.

Массовое соотношение нановолокон целлюлозы, полиэтиленгликоля и дофамина составляет 1:(1 ÷ 5):(1 ÷ 10), оптимальные значения 1:(1 ÷ 3):(1 ÷ 10).

Прочность каркаса регулируют содержанием гидроксильных групп на поверхности нановолокон целлюлозы. Считается предпочтительным перед реакцией целлюлозных нановолокон с полиэтиленгликолем провести модификацию поверхности нановолокон целлюлозы силаном, например, пропилтриметоксисиланом. Массовое отношение целлюлозных нановолокон к силановому связующему агенту составляет 1:0,5 ÷ 5, оптимальные значения 1:1 ÷ 2. Длинные сегменты нановолокна целлюлозы способствуют сшиванию, придавая каркасу аэрогеля более сильную опорную силу. Использование полиэтиленгликоля придало материалу антибактериальные свойства широкого спектра действия и значительно увеличило его эффективность.

Среди многих материалов для разделения нефти и воды полимерные микросферы обладают такими преимуществами, как высокая удельная площадь поверхности и возможность модификации поверхности.

В связи с наличием указанных свойств полимерных микросфер, предложена технология получения супергидрофобной пленки [32]. Силановые микросферы получены гидролизом и конденсацией силанового мономера, затем образовавшийся гель промывается до нейтральной реакции и сушится.

Второй этап включает реакцию радикальной сополимеризации силановых микросфер (обычно 2~3 мкм) и модифицирующих мономеров в растворителе, при этом массовое отношение силановых микросфер к модифицирующему мономеру равно 0,04:1 – 0,32:1. Продукт осаждается, фильтруется и сушится. В результате образуется полимерный порошок. В качестве модифицирующих мономеров возможно использовать стирол, неполные эфиры, бутилметакрилат.

Для получения супергидрофобной пленки использована разница в растворимости различных сегментов полимера, поэтому после испарения растворителя при комнатной температуре образовавшиеся структуры похожи на морских ежей. Полученный полимерный порошок растворяют в N,N-диметилформамиде для получения раствора с концентрацией 20 – 30 мг/мл, который затем наносится на поверхность подложки. В результате на поверхности образуется супергидрофобная пленка. Результаты испытания полученной пленки при использовании стеклянной подложки приведены на рисунке 9 [32].

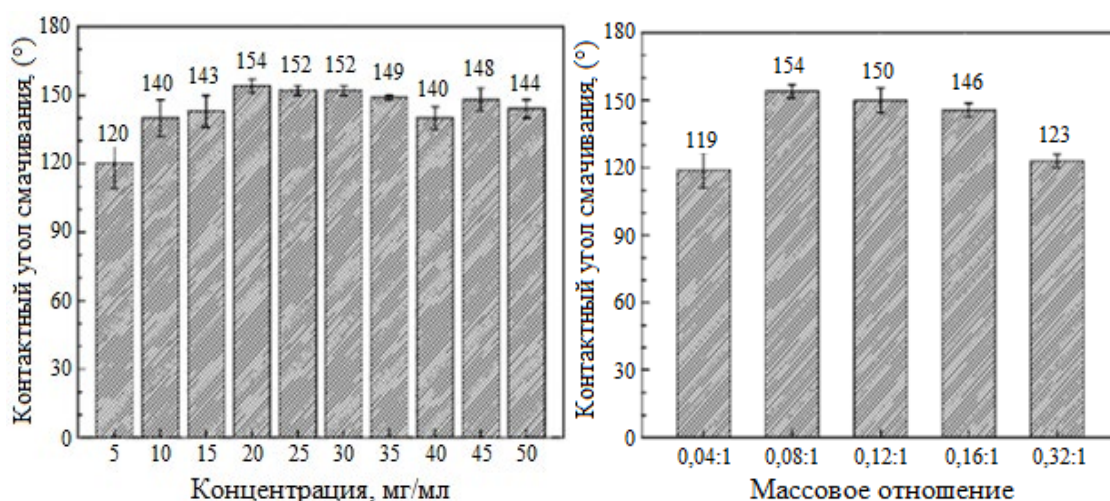


Рис.9. Зависимость контактного угла смачивания от: А- концентрации полимерного раствора; В – от массового соотношения силановых микросфер и модификатора.

Fig. 9. Dependence of the contact wetting angle on: A - concentration of the polymer solution; B - from the mass ratio of silane microspheres and modifier.

Представленные результаты подтвердили супергидрофобность полученной пленки, поскольку контактный угол составил более 150°.

В работе [33] авторами получен материал, представляющий собой углеродное волокно, модифицированное фторборатом диазония. Способ получения включает следующие стадии:

- войлок из углеродного волокна промывают по 2 часа поочередно в ацетоне, этаноле и деионизированной воде, затем высушивают.
- к раствору гидрохлорида 4-трифторметилдiazобензола приливают водный раствор фторбората натрия, перемешивая при температуре ниже при 5°С, для получения осадка тетрафторбората 4-трифторметилбензола.
- подготовленное углеродное волокно погружают в раствор тетрафторбората 4-трифторметилдiazония (фторборат диазония) в ацетоне с

концентрацией 10 мг/мл, выдерживают в течение 12 часов, трижды промывают ацетоном и водой, получая композитное волокно.

Для испытания на коррозионную стойкость композитное волокно погружали в растворы соляной кислоты и аммиачной воды с pH 1–13.

Результаты испытаний композитного углеродного волокна представлены на рисунке 10 [33].

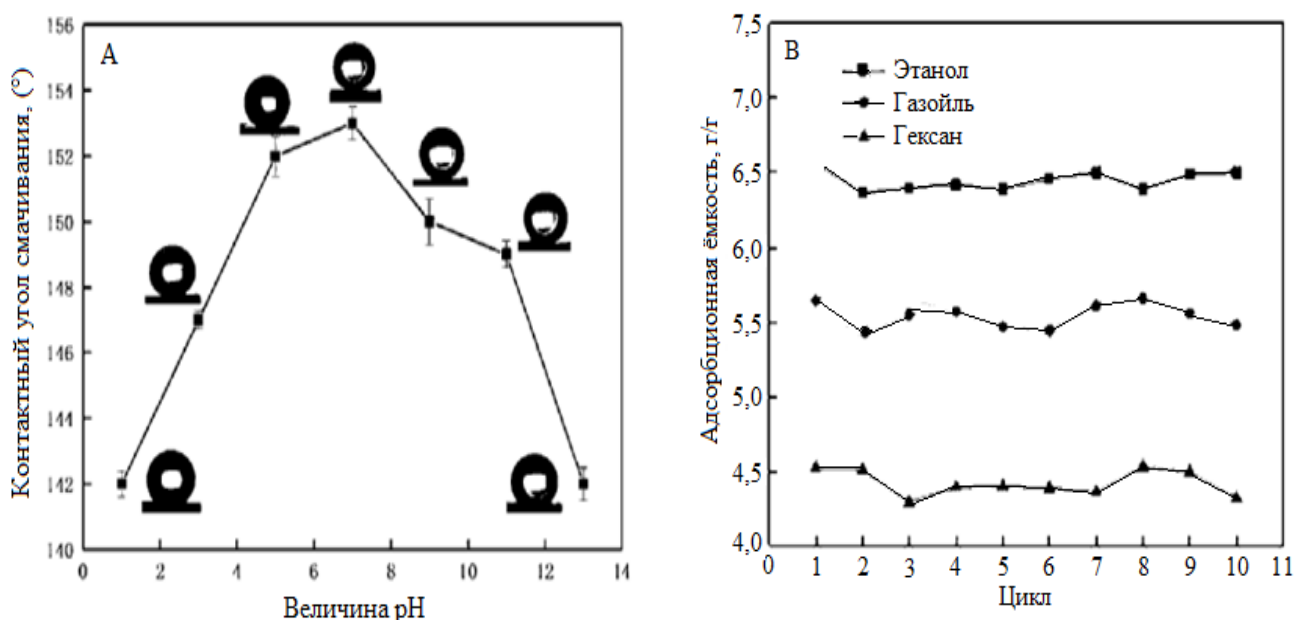


Рис. 10. Характеристика композитного углеродного волокна, модифицированного фторборатом диазония: А – диаграмма коррозионной стойкости мембраны; В – эффективность адсорбции при многократном использовании.

Fig. 10. Characteristics of the composite carbon fiber modified with diazonium fluoroborate: A – diagram of the corrosion resistance of the membrane; B is the efficiency of adsorption during repeated use.

Из рисунка видно, что контактный угол композитного волокна с водой может достигать 153° , что позволяет считать этот адсорбент супергидрофобным.

Проведенные исследования показали, что для войлока из углеродного волокна, обладающего трехмерной пористостью, модифицированного фторборатом диазония, характерны стабильные химические свойства, широкий адсорбционный спектр, а также большой срок использования.

Интересным направлением в создании новых адсорбентов является разработка композитного материала, полученного гидролизом олигомера, содержащего фторалкильную и алкоксильную группы, в присутствии частиц магнитного оксида железа [34]. Используемые олигомеры имеют общую формулу, представленную на рисунке 11.

Полученные композитные частицы представляют структуру, в которой конденсаты олигомеров диспергированы на поверхности частиц магнитного оксида железа.

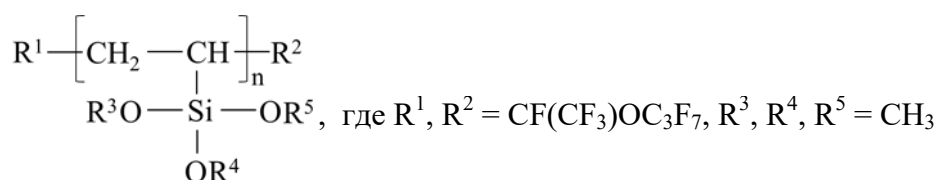


Рис. 11. Структура олигомера, использованного для покрытия частиц оксида железа.

Fig. 11. Structure of the oligomer used to coat the iron oxide particles.

Определены условия процесса получения адсорбента, позволяющие конденсату олигомера диспергировать равномерно на поверхности частиц магнитного оксида железа, представляющих сердцевину. За счет равномерного и плотного расположения конденсата олигомеров на поверхности частиц оксида железа они не обнажены. Для растворения олигомера могут быть использованы низшие спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол и изопропанол. Содержание частиц магнитного оксида железа в исходном реакционном растворе предпочтительно составляет от 5 до 1000 мг, температура реакции от -5°C до 50°C , время гидролиза от 1 до 72 ч.

Примечательным является тот факт, что полученная структура магнитного композита, после завершения процесса адсорбции воздействием внешнего магнитного поля, позволяет ускорить процесс извлечения углеводородов из водной среды. Предлагается также использовать композитные частицы с такими подложками как стекло, пленки, натуральные или синтетические волокна и т. д. Высокая эффективность отделения нефти от воды сохраняется при многократном использовании.

Опубликованы результаты исследования, позволяющие получить намагниченные композиты для удаления отработанного моторного масла и сырой нефти [35]. Магнитные наночастицы получены добавлением 5 М раствора NaOH к смешанному раствору 0,25 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при pH до 11 и комнатной температуре. Образовавшиеся частицы магнетита оставляют отстаиваться, затем отделяют и промывают до нейтральной среды. После сушки при 60°C магнитные наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры в диапазоне 13,3 – 29,2 нм. Магнитные наночастицы покрывают древесными опилками при смешивании в весовых отношениях равных 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 и 1:10 в условиях микроволнового излучения мощностью 200 Вт в течение 5 мин, в отсутствии растворителя. Схема образования магнитных частиц адсорбента показана на рисунке 12.

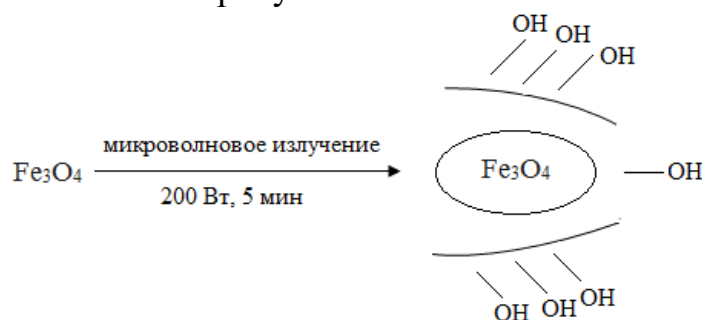


Рис.12. Образование магнитной частицы

Fig.12. Formation of a magnetic particle

Результаты проверки эффективности намагниченных композитов по удалению отработанного моторного масла и сырой нефти, осуществленной при использовании адсорбента массой 0,1 мг, объем масла 5 мл, времени контакта 20 мин, представлены на рисунке 13 [35].

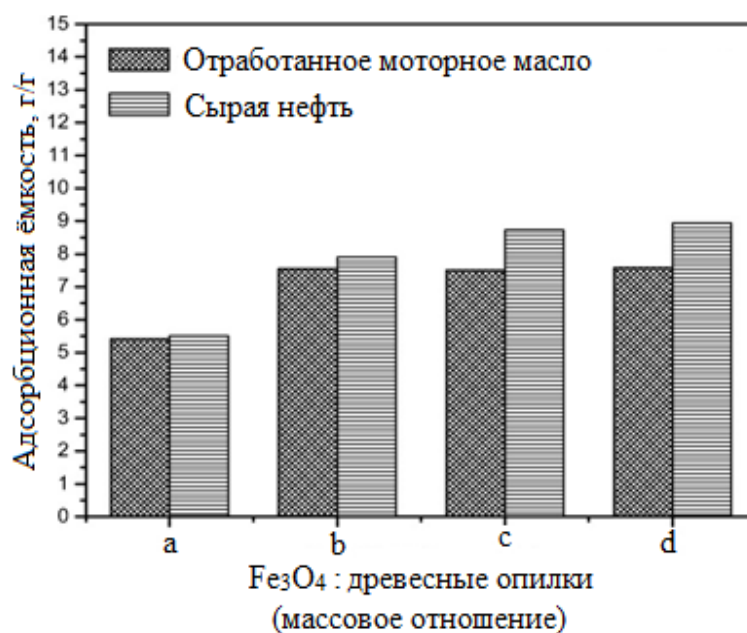


Рис.13. Адсорбционная способность намагниченных композитов с различным массовым соотношением Fe₃O₄ - древесные опилки: (a) 2:1, (b) 1:1, (c) 1:2 и (d) 1:3.

Fig. 13. Adsorption capacity of magnetized composites with different mass ratio Fe₃O₄:sawdust: (a) - 2:1, (b) - 1:1, (c) - 1:2, (d) - 1:3.

Из рисунка видно, что оптимальным массовым соотношением Fe₃O₄:древесные опилки является 1:3, обеспечивающим адсорбцию 7,58 и 8,94 г/г для моторного масла и сырой нефти соответственно.

Приведенная в нашей работе небольшая часть примеров из огромного массива разработанных инновационных решений по разделению нефти и воды, размещенных в международных базах данных, иллюстрирует возможности современной научной мысли, направленной на устранение негативных последствий разливов нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор рассмотренных источников информации, посвященных разработке технологии адсорбционного разделения нефти и воды, не позволил выделить основную тенденцию исследований, а также утверждать об универсальности одной из созданных разработок, поскольку каждая из них решает определенную задачу, несомненно, полезную для ликвидации последствий разливов нефти. Приведенные в обзоре примеры инновационных решений, иллюстрируют повышенный интерес к трехмерным материалам, из которых наиболее распространенными являются губки и мембраны.

Несмотря на то, что многие созданные технологии направлены на улучшение характеристик адсорбентов, упрощение процесса их получения, а

также использование более дешевого сырья, на наш взгляд, не уделено достаточного внимания длительному и трудоемкому этапу извлечения самих адсорбентов из водной среды после адсорбции нефти.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References

1. Yang Z., Chen Z., Lee K., Owens E., Boufadel M.C., An C., Taylor E. (2021). Decision support tools for oil spill response (OSR-DSTs): Approaches, challenges, and future research perspectives. *Marine Pollution Bulletin*. 167:112313–112328. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112313>.
2. Gizatullin B., Papmahl E., Mattea C., Stapf S. (2021). Quantifying Crude Oil Contamination in Sand and Soil by EPR Spectroscopy. *Appl. Magn. Reson.* 52, 633–648. <https://doi.org/10.1007/s00723-021-01331-4>.
3. Black death of the planet <https://plus-one.ru/ecology/2020/06/05/chernaya-smert-planety>
4. Reza Behnood, Bagher Anvaripour, Nematollah Jaafarzade, Haghighi Fard, Masoumeh Farasati. (2013). Application of Natural Sorbents in Crude Oil Adsorption. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 2(4), 1–11. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2013.4792>
5. Zunaira Asif, Zhi Chen, Chunjiang An, Jinxin Dong. (2022). Environmental Impacts and Challenges Associated with Oil Spills on Shorelines. *J. Mar. Sci. Eng.* 10(6); 762. <https://doi.org/10.3390/jmse10060762>
6. Zakaria, N.N.; Convey, P.; Gomez-Fuentes, C.; Zulkharnain, A.; Sabri, S.; Shaharuddin, N.A.; Ahmad, S.A. (2021). Oil bioremediation in the marine environment of antarctica: A review and bibliometric keyword cluster analysis. *Microorganisms* , 9, 419. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9020419>
7. Поведение морских разливов нефти. Технический информационный документ. https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/TIPS_TAPS_new/TIP_2_2011_RU_FINAL.pdf
8. Pat. 106986416, China, 2017.
9. Li L., Li H., Qu C. (2019). A Review of the Mechanism of Microbial Degradation of Petroleum Pollution // *Materials Science and Engineering*. 484. Article ID 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/484/1/012060>
10. Panagiotis G., Matteo D., Andrea F., Jonathan D.V.H., Hamme W.S., Jaco V. (2016). The Interaction between Plants and Bacteria in the Remediation of Petroleum Hydrocarbons: An Environmental Perspective. *Frontiers in Microbiology*. 7. Article ID 1836. P. 1–27. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01836>
11. Noor Al-Jammal, Tatjana Juzsakova. (2017). Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up. *Proceedings of 7th International Conference of ICEEE, 17–19 of November 2016, Budapest, Hungary*. P. 131–137. ISBN 978-963-449-063-0.
12. Pat.112642406, China, 2021
13. Pat.113756127, China, 2021.
14. Sippel I., Akhmetgaleeva G. A., Magdin K.A. (2021). Removal of oils from water surfaces with modified Linden sawdust. *AGRITECH-IV-2020 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 677, 1–5. 052016 IOP Publishing <https://doi.org/10.1088/1755-1315/677/5/052016>

15. Pat. 2025891, Netherlands, 2021
16. Pat. 114874531, China, 2022.
17. Pat. 112090295, China, 2022.
18. Pat. 20200197878, USA, 2022
19. Panchan Dansawad, Yujie Yang, Xin Li, Xiaopeng Shang, Yanxiang Li, Zhiwei Guo, Yashiqing, Shengyong Zhao, Siming You, Wangliang Li. (2022). Smart membranes for oil/water emulsions separation: A review. *Advanced Membranes*. 2, 100039
<https://doi.org/10.1016/j.advmem.2022.100039>
20. Guoliang Liu, Yahui Cai, Hongye Yuan, Jinliang Zhang, Zunmin Zhang, Dan Zhao. (2023). Mesh membranes coated with zirconium metal-organic framework nanosheets of optimized morphology for oil-water separation. *Journal of Membrane Science*. 668, 121077.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121077>
21. Pat. 114452956, China, 2022
22. Pat. 111686478, China, 2022
23. Pat. 20210121831, USA, 2020
24. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F., Corcuera M.A., Eceiza A. (2021). Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea Dispersions and Their Eco-friendly Derivatives: A Review. *Polymers*. 13:409. <https://doi.org/10.3390/polym13030409>
25. Zhi Chien Ng, Rosyela Azwa Roslan, Woei Jye Lau, Mehmet Gürsoy, Mustafa Karaman, Nora Jullok, Ahmad Fauzi Ismail. (2020) A Green Approach to Modify Surface Properties of Polyurethane Foam for Enhanced Oil Absorption. *Polymers (Basel)*. 12(9): 1883.
<https://doi.org/10.3390/polym12091883>
26. Seung Mo Kong, Youngbae Han, Nam-Il Won, Yang Ho Na. (2021). Polyurethane Sponge with a Modified Specific Surface for Repeatable Oil–Water Separation. *ACS Omega*. 6(49), 33969–33975. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05301>
27. Rangabhashiyam Selvasembian, Willis Gwenzi, Nhamo Chaukura, Siyanda Mthembu. (2021). Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants. *Journal of Hazardous Materials*. 417, 125960
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125960>
28. Pat. 114752104, China, 2022
29. Pat. 113754922, China, 2022
30. Pat. 114561039, China, 2022
31. Pat. 114949933, China, 2022
32. Pat. 114262410, China, 2022
33. Pat. 113073466, China, 2022
34. Pat. 2020063375, Japan, 2020
35. Soliman E.M, Ahmed S.A, Fadl A.A. (2020). Adsorptive removal of oil spill from sea water surface using magnetic wood sawdust as a novel nano-composite synthesized via microwave approach. *J Environ Health Sci Eng*. Jun. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00440-4>



УДК 628.161+544.6.018.47-036.5+661.8...9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25004

Перспективы разработки методов очистки коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальского целлюлозного комбината» полимерными электролитами

*Я. Н. Голубева¹, Т. А. Чеботарева¹, А. А. Токарева¹✉, А. В. Крылов¹,
П. В. Жеглатый¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, Россия, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Поступила в редакцию: 27.09.2023 г.; после доработки: 24.11.2023 г.; принята в печать: 28.11.2023 г.:

Аннотация – В работе проведен анализ шламовых осадков карт-наполнителей (КН) Байкальского целлюлозного комбината (БЦК) на содержание солей металлов, накопленных как в результате производственной деятельности БЦК, так и сброса зольных отходов теплостанций и бытового мусора. Установлена зависимость содержания солей металлов от концентрации серосодержащих соединений, кислотности среды и содержания солей жесткости. Изучена эффективность взаимодействия полимерных коагулянтов/флокулянтов на основе четвертичных аммониевых соединений (Q^+X^-) с неорганическими солями металлов состава 1:2 (MeX_2) в широком диапазоне кислотности от сильнощелочных до сильнокислых сред. Показано, что в зависимости от природы металла в кислых хлоридных средах образуются преимущественно двойные соли $(Q^+Cl^-)_2 \cdot MeCl_2$ или комплексные соединения типа $Q^+_2[MeCl_4]^{-2}$, в случае солей Cd возможно образование комплексных полианионов. В щелочных средах полиэлектролит прочно адсорбируется на поверхности твердых гидроокисей и гидроксидов металлов, что приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров частиц по мостиковому механизму. Установленный тип взаимодействия позволяет разработать эффективные методы очистки шламового осадка КН от солей металлов, концентрации которых превышают значения ПДК (Pb, Cd, Ni). с помощью полиэлектролитов на основе четвертичных аммониевых солей.

Ключевые слова: сточные воды, поверхностно-активные вещества, полиэлектролиты, коагулянты, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, коагуляция, флокуляция, надшламовая вода, неорганические соли.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.161+544.6.018.47-036.5+661.8...9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25004

Prospects the development of purification methods of sludge-lignin deposits of JSC “Baikal Pulp Mill” with polymer electrolytes

*Yaroslava N. Golubeva¹, Tatiana A. Chebotareva¹, Anastasiya A. Tokareva¹✉,
Alexander V. Krylov¹, and Pavel V. Zheglaty¹*

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “MIREA – Russian Technological University”, Moscow, Russia, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Received: September 27, 2023; Revised: November 24, 2023; Accepted: November 28, 2023

Abstract – The work analyzes the sludge sediments of the filler cards of the Baikal Pulp Mill (BCC) for the content of metal salts accumulated both as a result of the production activities of the BCC and the discharge of ash waste from heating plants and household wastes. The dependence of the content of metal salts on the concentration of sulfur-containing compounds, the acidity of the medium and the content of hardness salts has been established. The effectiveness of the interaction of polymer coagulants/flocculants based on quaternary ammonium compounds (Q^+X^-) with inorganic metal salts of composition 1:2 (MeX_2) in a wide range of acidity from strongly alkaline to strongly acidic environments has been studied. It has been shown that, depending on the nature of the metal, predominantly double salts $(Q^+Cl^-)_2 \cdot MeCl_2$ or complex compounds of the $Q^{+2}[MeCl_4]^{-2}$ type are formed in acidic chloride media; in the case of Cd salts, the formation of complex polyanions is possible. In alkaline media, the polyelectrolyte is strongly adsorbed on the surface of solid metal hydroxides and hydroxychlorides, which leads to the polymer effect of enlarging particle sizes via a bridging mechanism. The established type of interaction makes it possible to develop effective methods for purifying KN sludge from metal salts whose concentrations exceed the MPC values (Pb, Cd, Ni). using polyelectrolytes based on quaternary ammonium salts.

Keywords: wastewater, surfactants, polyelectrolytes, coagulants, polydimethyldiallylammonium chloride, coagulation, flocculation, sludge water, inorganic salts.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка сточных вод предприятий является необходимой мерой защиты экосистемы. За время работы промышленных предприятий целлюлозно-бумажной промышленности накапливается большой объем промышленных отходов в специальных картах-накопителях (КН) для постоянного хранения. Основным отходом предприятий является шлам-лигнин, а их сточные воды имеют высокий уровень загрязненности не только за счет осадков шлам-лигнина, но и сброса зольных отходов теплостанций и бытового мусора. К примеру, площадь Солзанского и Бабхинского полигонов промышленных отходов Байкальского БЦК составляет 350 гектаров. На них размещено 6,2 млн м³ шлам-лигнина с влажностью 85–90% и 2,8 млн т угольной золы ТЭЦ [1]. Все карты покрыты надшламовыми водами, объем которых превышает 1 млн м³.

По данным [2], в картах КН 4, 5, 6 – поверх стабилизированного слоя шлам-лигнина с 1990 года стали сбрасывать щелочную зольную пульпу (рН 8, 5 – 9) и за счет этого они содержат стабилизированную воду с микроэлементной спецификой вод золоотвалов. Карта КН 7 в течение многих лет служит основным местом сброса зольной пульпы ТЭЦ. Выше 3-метрового слоя шлам-лигнина намыт 1,5-метровый слой золы. Состав надшламовой воды соответствует составу воды зольной пульпы, частично измененной водами метеосадков и растворами коллоидного шлам-лигнина.

Бабхинский полигон, на котором расположены КН 12 – 14, предназначался для удаленного сброса зольной пульпы и шлама зеленого щелока. Карта КН 12 после прекращения сброса золы превращена в свалку бытовых отходов со значительными микробиологическим и микроэлементным загрязнениями как самой карты, так и ограничивающих ее дамб.

Таким образом сточные воды КН БЦК относятся к сложно-загрязненным средам и требуют применения процесса коагуляции / флокуляции как этапа предварительной очистки [1, 3, 4].

В ходе анализа состава надшламовых вод и шламовых осадков 11 КН БЦК было определено содержание 72 химических элементов [2]. Для 11 из 16 нормируемых химических элементов (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Pb) обнаружены превышения нормативов, установленных для сточных вод, сбрасываемых в водные объекты в пределах экологических зон Байкальской природной территории. Каждая КН характеризуется своим набором элементов, превышающих значения предельно допустимых концентраций (ПДК), и степенью этого превышения [2]. Наибольшее количество элементов, превышающих значения ПДК, характерно для воды КН с нарушенным шламовым осадком, за счет сброса зольной пульпы, зольной карты и промышленным и бытовым мусором. Анализ состава КН показывает, что превышено ПДК у следующих элементов: Zn – превышение более, чем в 10 раз; Ni – более, чем в 40 раз; Pb – более, чем в 2,5 раза, по сульфат-иону превышение в 3 раза [2].

В этих случаях составы шламового осадка КН во многом определяют и состав надшламовых вод, подлежащих химической очистке с применением современных коагулирующих и флокулирующих гибридных неорганогенных средств.

Обоснование выбора методов очистки коллоидных осадков шлам-лигнина

Высокие концентрации неорганических солей диктуют применение неорганогенных гибридных материалов на основе органических полимерных флокулянтов, таких как катионный полиакриламид (ПАА) [7] или полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) [8].

Установлено [9], что применение в технологии очистки органических полиэлектролитных флокулянтов приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров частиц коагулянта по мостиковому механизму [10], с одновременным снижением его концентрации.

Такие полиэлектролиты более устойчивы к изменениям pH, и достигают лучших характеристик флота с точки зрения размера, прочности, оседаемости и фильтруемости, что позволяет получить меньший объем осадка. Катионный полиэлектролит ПДМДААХ входит в составы ряда полимерного флокулянта и коагулянта (например ВПК-402 [11]) и др. [12, 13].

При использовании ПДМДААХ в сочетании с обычным коагулянтом образуются более крупные агрегаты из уже сформированных микрофлуксов [14], что наблюдалось в водах как с низкой и высокой цветностью, так и с высокой щелочностью и электропроводностью. С помощью ПДМДААХ

удаляется 98% или более взвешенных твердых частиц, концентрация которых не превышает 300 мг/л [8,12,13].

Действие полимерных органических катионных электролитов (КПЭ) описывается по хорошо известному коагуляционному механизму роста флоккул, как дестабилизирующий агент при нейтрализации заряда (дзета потенциал $\zeta \approx 0$) загрязняющих воду частиц с отрицательным зарядом [15].

Эффективность действия катионных полиэлектролитов существенно зависит от молекулярной массы (ММ) и концентрации (КПЭ). При низких концентрациях КПЭ поведение полиэлектролита описывается известной моделью электростатического заряда, катионный полимер адсорбируется на отрицательно-заряженной поверхности флока, образуя участки положительной области (пятна), сохраняя при этом участки с противоположным зарядом на флоке [16].

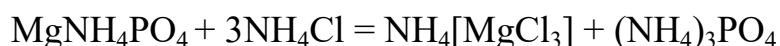
Прямое электростатическое притяжение между пятнами на разных частицах приводит к образованию доменов с противоположным зарядом, что способствует флокуляции без участия мостиковых цепей. Как показали авторы [17], существует баланс между нейтрализацией заряда с помощью высокозаряженных полимеров и межчастичного связывания, когда полимер имеет низкое содержание поликатионов.

Установлено [7, 8, 18], что катионный полиэлектролит ПДМДААХ эффективно взаимодействует с наночастицами кремнезема, алюмосиликатов и полиоксиалюминатов с образованием преимущественно стехиометрических межмолекулярных полимер-коллоидных комплексов (ПКК), которые осаждаются из водного раствора.

Учитывая высокую химическую стойкость ПДМДААХ для сред различной кислотности, наблюдаемых в картах-наполнителях БЦК, в настоящей статье изучены взаимодействия солей металлов: Mg, Ca, Ba, Pb, Ni (MeX_2) состава 1:2 и AlCl_3 с полиэлектролитом в водных средах и в широком диапазоне изменения pH методами потенциометрии, УФ и ИК-спектроскопии.

В нейтральной и слабо кислой среде катионы металлов существуют в форме сольватированного комплексного иона $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+2}$, в котором n составляет 6 для катионов Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} .

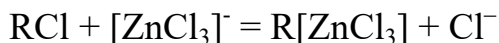
В щелочной среде способность к гидролизу катионов металлов зависит от их размера и заряда. Известно [19], что в щелочной среде при $\text{pH} > 9$ ионы Mg^{2+} осаждаются в виде гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В кислых средах катион магния находится в сольватированной форме $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$. В тоже время MgCl_2 , являясь слабой кислотой Льюиса, может взаимодействовать в кислых солевых средах с образованием комплексного иона $[\text{MgCl}_3]^-$:



Установлено [19] также образование комплексного тетрахлормagneзат иона $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ при взаимодействии с органическими мономерными четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС). По мнению авторов [19], в результате взаимодействия MgCl_2 с NEt_4Cl образуется комплексная соль $[\text{NEt}_4]_2[\text{MgCl}_4]$.

При исследовании кристаллизации в системах $\text{NR}_4\text{X}-\text{MeX}_n-\text{H}_2\text{O}$ авторы [20-22] установили, что для небольших «жестких» оснований таких как Mg преимущественно образуются двойные соли типа $\text{MgX}_2-\text{NMe}_4\text{X}-n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgX}_2-4\text{NBu}_4\text{X}-n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ и $n = 6, 8$. Для следующих элементов, в группе или по периоду (переход в промежуточные или «мягкие основания»), наблюдается образование комплексных ионов, где катионом является аммониевый катион, например: $(\text{NBu}_4)_2[\text{CdBr}_4]$, $(\text{NEt}_4)_2[\text{CdCl}_4]$ или $(\text{NEt}_4)_2[\text{CuBr}_4]$. Полученные результаты согласуются с результатами работы [19] только для солей Cu и как будет показано в нашей работе, реализуются для солей $\text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}$. Основная причина такой разницы в поведении ионов металлов заключается в особом типе гидрофобной гидратации при взаимодействии катиона NR_4^+ с растворителем, которая приводит к увеличению прочности водородных связей между молекулами воды вокруг катиона тетраалкиламмония. Соотношение эффективности взаимодействия NR_4^+ с растворителем по сравнению с взаимодействия NR_4^+ с комплексным ионом $[\text{MeX}_n]^{4-n}$ определяет тип образующегося металлсодержащего соединения. Следует также отметить, что эффективность гидрофобной гидратации катиона NR_4^+ молекулами воды определяется длиной органического радикала R [23].

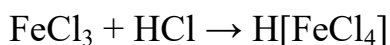
В кислых водных растворах ($\text{pH} < 7$) Zn находится в виде аквакатиона $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$. Известна способность ионов Zn^{+2} образовывать анионные комплексы $[\text{ZnCl}_3]^-$ с хлорид ионом твердого анионита в хлоридной форме RCl , которые хорошо сорбируются на сорбенте в отличие от ионов никеля или магния:



В работе [24] показано, что анионные комплексы $[\text{ZnCl}_{4-n}]^{-n}$ способны также взаимодействовать с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) с образованием комплексных соединений типа $\text{R}_4\text{N}^+[\text{ZnCl}_4]^-$.

Соли $\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}$ гидролизуются в щелочной среде и их гидроксиды проявляют амфотерные свойства. Гидроксиды катионов группы растворяются в избытке щелочи и переходят в раствор в виде комплексных ионов. При растворении Zn в разбавленных растворах гидроксида натрия, установлено образование ионов HZnO_2^- и ZnO_2^{-2} , что свидетельствует о кислотной диссоциации с $\text{pK}_1 = 6,92$ и $\text{pK}_2 = 12,74$. При увеличении до $\text{pH} = 9,1$ образуются комплексные ионы со смешанными лигандами, например, $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. При $\text{pH} > 9,1$ образуется гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и при дальнейшем повышении pH происходит переход в тетрагидроксоцинкат ион $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$.

Образование галогенидных комплексных ионов широко используется при экстракции катионов металлов [25], например, экстракция из раствора хлорида железа (III) в соляной кислоте диэтиловым эфиром:



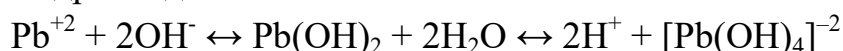
Экстракция кадмия (Cd) зависит от pH , экстракция солей кадмия из нейтральных растворов (при $\text{pH} 5 - 6$) в органическую фазу, по мнению автора [25], происходит с участием хлорид-гидроксильной формы соединения (одного хлорид-иона и одного гидроксил-иона на один ион металла). Увеличение

концентрации хлорид-иона в кислой среде при $pH < 2$, заметно улучшает экстракцию металла, при этом коэффициент распределения кадмия увеличивается более чем на порядок, что может свидетельствовать о наличии различных форм комплексов Cd.

Показано также, что введение ионной жидкости (ИЖ) N-лауроилсаркозината существенно влияет на экстракцию, вероятно из-за участия аниона ИЖ в комплексообразовании с ионом кадмия.

Соли свинца претерпевают изменение как в кислой, так и щелочной области. В нейтральных или кислых средах многие соли свинца (II) склонны присоединять дополнительные галогенидные анионы с образованием комплексных ионов $[PbX_4]^{-2}$ [26]. Например, в избытке ионов Br^- образуется $[PbBr_4]^{-2}$ и в избытке ионов Cl^- образуются $[PbCl_4]^{-2}$.

В нейтральной среде чистой соли приводит к образованию средней соли $[Pb(OH)Cl]^0$. Дальнейшее добавление NaOH при потенциометрическом титровании в щелочной среде приводит к образованию трудно растворимого гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ ($IP_{Pb(OH)_2} = 1,4 \times 10^{-20}$ при $25^\circ C$) в форме плотного осадка белого цвета, который является слабым электролитом и обладает амфотерными свойствами, при диссоциации образуют одновременно ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- :



Анионный комплексный ион гидроксостанната (II) $[Pb(OH)_4]^{-2}$ образуется в избытке щелочи.

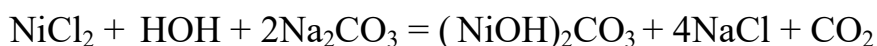
Поведение солей никеля в водных растворах в значительной степени зависит от pH среды и наличия галогенид ионов в растворе. Растворимые соли никеля (II) подвергаются гидролизу по катиону:



В щелочной среде образует нерастворимый в воде гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ ($IP = 1,6 \cdot 10^{-14}$), проявляющего слабые амфотерные свойства, обуславливающие взаимодействие с кислотными свойствами при взаимодействии с щелочами:



При взаимодействии с карбонатами щелочных металлов происходит гидролиз и образуется осадок основного карбоната



Таким образом, поведение катионов металлов состава 1:2 (MeX_2) характеризуются возможностью образования различных типов комплексных ионов, структура которых зависит от кислотности среды и природы иона металла. Для небольших жестких катионов преимущественно образуются двойные соли, для «мягких» и переходных металлов в кислых и нейтральных средах или избытка галогенид ионов наиболее общим случаем является образование комплексных ионов $[MeX_4]^{-2}$. Введение в систему мономерных ЧАС стабилизирует систему с образованием алкиламмоний тетрагалоген-металлатов $(R_4N^+)_2[MeX_4]^{-2}$ [27]. Полученные комплексы можно использовать в

качестве катализатора фазового перехода во многих реакциях межфазового переноса при коагуляции и флокуляции в кислых средах или в избытке анионов X.

Более сложная ситуация реализуется при щелочном гидролизе, при котором необходимо учитывать возможность полимерных оксисоединений, характерных для части исследуемых ионов, таких как Cd^{+2} и Al^{+3} , соли которых образуют полиоксихлорид алюминия (ПОА) [6]. В работе [7] методами вискозиметрии, турбидиметрии и ИК-спектроскопии изучена возможность получения ПКК полиакриламида (ПАА) с солями алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Установлено, что для мономерных солей алюминия образование ПКК со всеми указанными солями не наблюдается. С другой стороны, авторами установлено образование ПКК полизарядных аквагидроксикомплексов различной ММ (ПОА). Коагулянт ПОА, с формулами $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+6}$ и $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{22}(\text{OH})_{48}]^{+6}$ очень хорошо охарактеризован и может присутствовать в воде приблизительно при $\text{pH} = 5,4$. Особенность водных растворов ПОА состоит в том, что они являются коллоидными растворами, в которых ионы алюминия, в основном, находятся в виде полимерных частиц размером от 20 до 50 нм и, по данным DLS, в сферической форме. Число коллоидных частиц ПОА, связанных с одной макромолекулой (ϕ), зависит от соотношения компонентов и существенно меняет свойства образующего ПКК. При $\phi = 1$ концентрация NaCl не влияет на вязкость раствора комплекса и его растворимость. При $\phi > 1$ полимер-коллоидные комплексы приобретают свойства полиэлектролита и приводят к разворачиванию макромолекулярных клубков, за счет отталкивания диффузионных слоев противоионов коллоидных частиц, связанных с полимерной цепью. С повышением концентрации NaCl размер клубка уменьшается, и растворимость ПКК понижается.

Образование продуктов полядерного гидролиза также наблюдается для солей Co, Ni, Zn, Cd с образованием одинарного или двойного гидроксидного мостика (Al) между двумя катионами, а также куба с чередующимися вершинами M^+ и OH^- (Mg, Pb) [28, 29, 30].

Наличие органических групп в ЧАС позволяет регулировать гидрофобность образующихся ПКК, таким образом, что эти комплексы могут приобретать амфипатические характеристики. В различных растворах и средах эти комплексные ионы агрегируют с образованием различных организованных сборок, обеспечивающих как повышения, так и понижения их растворимости. Такой подход позволит разрабатывать технологии очистки загрязненной вод, контактирующих с твердой фазой шламового осадка в щелочной среде.

На основании проведенного анализа видно, что мономерные ЧАС стабилизируют сложные соли и комплексные ионы в растворе. В тоже время, в литературе практически полностью отсутствуют данные о поведении неорганических солей металлов при взаимодействии с полимерными электролитами в средах с различной кислотностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе изучено взаимодействие неорганических солей металлов состава 1:2 (MeX_2) с полимерными электролитами на основе четвертичных аммониевых солей (ПЧАС) в широком диапазоне кислотности от сильнощелочных до сильнокислых сред.

Для исследования взаимодействия с ПЧАС нами выбраны соли MeX_2 группы II A - магния, кальция, бария, группы II B - цинка, кадмия, а также свинца (группа IV A), при этом в качестве X^- были использованы ионы Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Учитывая высокое содержание солей алюминия, в работе также исследовано взаимодействие ПЧАС с $AlCl_3$. Соли, использованные в работе, относились к классу х.ч. или ч.д.а., с содержанием не менее 99% масс.

В качестве ПЧАС выбрали препарат «Полипента» АО «Пента Технология» на основе производных ПДМДААХ со средней молекулярной массой $M_w = 50 - 70$ кДа.

В качестве метода исследования выбран метод потенциометрического титрования. Титрование проводилось на автоматическом титраторе АПТ-02 с комбинированным рН-электродом ЭСК-10603/7.

Анализ составов шламовых осадков карт-наполнителей ОАО БЦК

Нами проведен анализ составов шламовых осадков КН, представленных Министерством промышленности и торговли РФ. Представленные данные показывают содержание Me^{+n} для проб из верхнего (4,0 – 5,0 м), среднего (5,0 – 6,0 м) и нижнего (6,0 – 7,5 м) слоев шлам-осадка для КН с 1 по 10 и с 12 по 14. Для оценки общих закономерностей содержания ионов металла и лигнина в шламовых осадках нами использованы усредненные данные по содержанию ионов металлов по высоте осадков для каждой КН. Содержание солей металлов в шламовых осадках варьируется в широком интервале (табл. 1). Общая минерализация шлам-осадка в картах-наполнителях составляет от 102 г/кг (КН 8, 9) до 213 г/кг (КН 4, 5, 12). Содержание лигнина составляет в среднем 20 – 45 мг/кг.

Таблица 1. Содержание солей металлов в шламовых осадках карт-наполнителей

Table 1. The content of metal salts in sludge sediments of the storage card

Содержание солей металлов в шламовых осадках КН, г/кг				
Алюминий	Железо	Кальций	Магний	Суммарная сера
55 (КН 1 – 3, КН 8 – 10)	1,6 (КН 1 – 3,9)	4 (КН 9, 10) 45 (КН 5, 14)	1,4 (КН 9, 10)	1,55 (КН 5)
116,5 (КН 4, 5)	59 (КН 12)	76 (КН 13)	13,6 (КН 12)	16 (КН 2,3)

Результатом длительного сброса зольной пульпы в КН 4, 12 – 14 является значительное превышение содержания ионов Cu (до 0,4 г/кг) и Mn (до 1,1 г/кг) в шламовом осадке.

Важным показателем загрязнения воды является кислотность среды. Основная стадия щелочной делигнификации древесины сульфатным методом,

заключается в обработке древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид NaOH и сульфат натрия Na_2SO_4 при $\text{pH} = 13 - 14$. Многократная промывка водой образующегося полупродукта приводит к образованию надшламовых вод щелочного характера с меньшим значением pH (сильно разбавленный чёрный щелок), что и определяет величины pH шламовых осадков и заметную концентрацию серосодержащих анионов.

Все КН по кислотности надшламовых осадков можно разделить на две группы:

- близкие к нейтральным $\text{pH} = 5,7 - 6,4$ (КН 1 – 3, 7 – 9)
- щелочные среды $\text{pH} = 7,3 - 8,3$ (КН 4 – 6, 12 – 14).

Анализ карт-наполнителей БЦК показал, что кроме растворимых солей Na^+ , K^+ (16 г/кг в КН 13, 14 и 24 г/кг в КН 7) в водной фазе находятся соли жесткости Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} и Al^{+3} , содержание которых определяется в значительной степени щелочностью раствора (рис. 1, 2).

Номера точек соответствуют номерам КН на всех рисунках настоящей статьи.

Из зависимости выпадают точки для КН 4, 5 и 12 – 14, в которых поверх стабилизированного слоя шлам-лигнина находится щелочная зольная пульпа.

К солям металлов, зависящих от величины pH и превышающих ПДК относится Zn, который содержится в интервале концентраций от 100 до 220 мг/кг в различных КН (рис. 3). Как видно из рисунка 3 концентрация Zn практически линейно зависит от щелочности среды в КН.

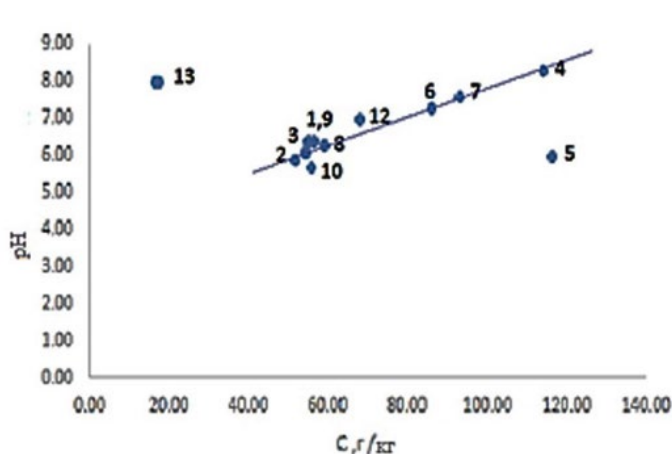


Рис.1. Зависимость pH от содержания Al

Fig.1. Dependence of pH on Al content

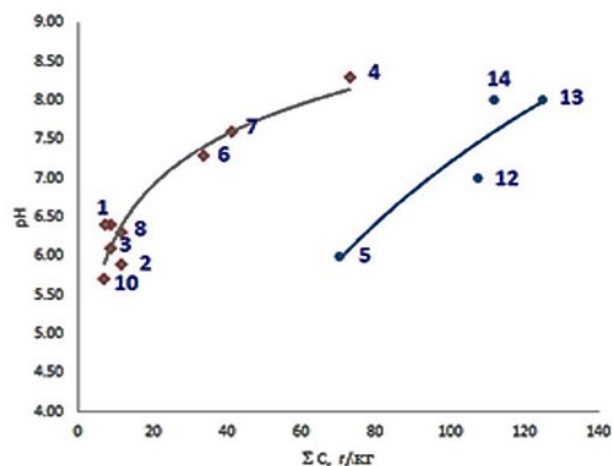


Рис.2. Зависимость pH от содержания солей жесткости Ca, Mg

Fig.2. Dependence of pH on the content of hardness salts Ca, Mg

Анализ осадков карт наполнителей БЦК показал, что концентрации практически всех тяжелых металлов, образующих труднорастворимые соли существенно ниже, чем содержание K, Na и солей жесткости Ca, Mg, но в тоже время превышают ПДК. Нами установлено, что содержание солей тяжелых металлов, таких как Cd, Cu, Pb (мг/кг) определяется концентрацией серосодержащих анионов, таких как SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , SH^- и уменьшается с

увеличением общего содержания S (г/кг) в шламовом осадке (рис. 4), что согласуется с понижением растворимости сульфатов металлов или произведения растворимости в том же ряду.

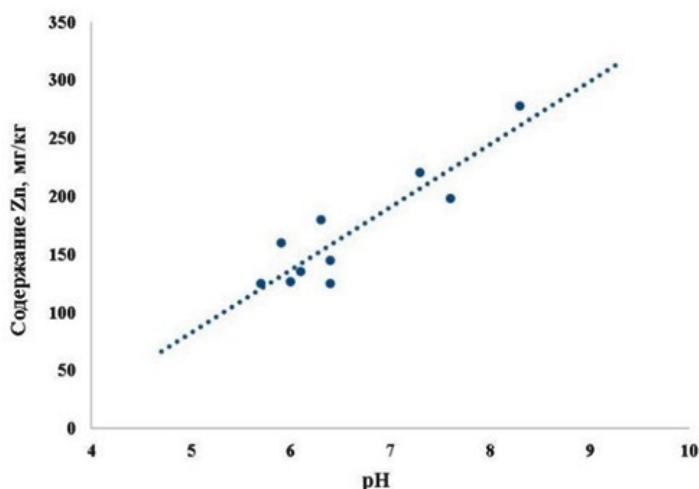


Рис.3. Зависимость содержания Zn от pH

Fig.3. Dependence of Zn content on pH

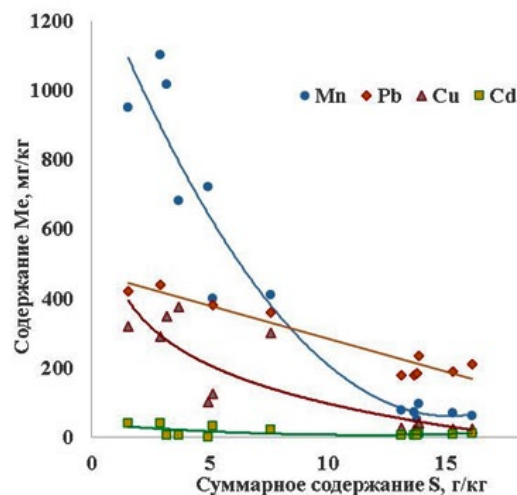


Рис.4. Зависимость содержания солей Mn, Pb, Cu, Cd от содержания суммарной S

Fig.4. Dependence of the content of Mn, Pb, Cu, Cd salts on the content of total S

На основании проведенного анализа КН БЦК, хорошо видно, что при выборе технологий и схем очистки надшламовых вод и регенерации шламоосадков необходимо учитывать специфику их состава, а именно: содержание в высокой концентрации солей алюминия и железа, применяемых самостоятельно в качестве неорганических коагулянтов для очистки сточных вод [5, 6].

Исследование аналитических форм солей металлов в системах MeX_2-H_2O и $MeX_2-ПЧАС-H_2O$ в средах с различной кислотностью потенциометрическим методом

Параллельно исследовались две системы MeX_2-H_2O и $MeX_2-ПЧАС-H_2O$. Для каждого pH-исследования проводили отдельное титрование солей MeX_2 с 0,1 н соляной кислотой (HCl) и с 0,1 н гидроксидом натрия (NaOH). Концентрация ПЧАС в пересчете на чистый полиэлектролит сохранялась постоянной и равной 0,3 моль/л. Полученные результаты титрования в щелочной и кислой области объединялись на одной потенциометрической кривой.

Число скачков pH на кривой титрования определяет число промежуточных или комплексных форм солей, существующих как в щелочной, так и кислой области титрования. Критерием взаимодействия ПЧАС с различными формами солей являлось изменение отношения n_{HCl}/n_{MeX_2} или n_{NaOH}/n_{MeX_2} для точек эквивалентности (ТЭ) на потенциальной кривой.

Соли алюминия. Первоначально были исследованы системы $AlCl_3-H_2O$ и $AlCl_3-ПЧАС-H_2O$, результаты которых представлены на рис.5.

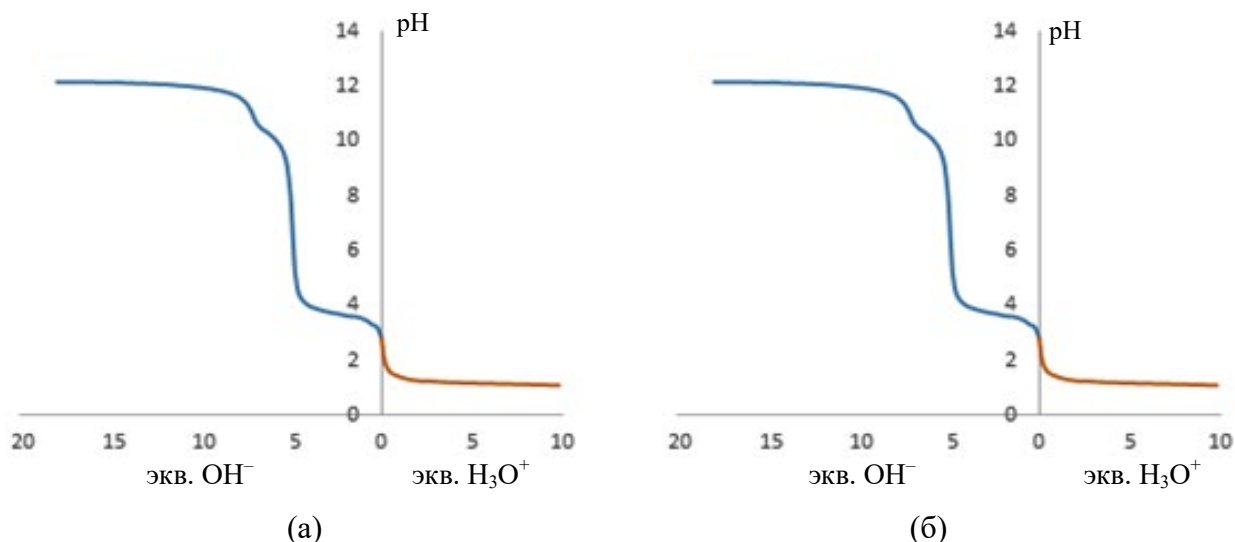


Рис. 5. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{AlCl}_3\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.
Fig. 5. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{AlCl}_3\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

Как видно из рисунка 5 кривые титрования характеризуются тремя скачками pH, соответствующими $\text{Al}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6$ в нейтральной среде, $\text{Al}_{3-n}(\text{OH})_n((\text{H}_2\text{O})_{6-n})$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в щелочной области. Как видно из сравнения (а) и (б), положение скачков pH не меняется при добавлении ПЧАС, что подтверждает отсутствие взаимодействия с катионным полиэлектролитом и согласуется с данными [7] для полиакриламида.

Соли кальция. Аналогичный результат получен для CaCl_2 , для которого характерен только один скачок потенциала pH как для чистой соли кальция, так и в смеси с полимером. Небольшой сдвиг в кислой области $\Delta n_{\text{HCl}} = 0,37$, показывает на присутствие в растворе солей кальция карбонатных солей.

Соли бария. Иная картина наблюдается для солей бария на примере BaCl_2 как в кислой, так и щелочной области (рис. 6).

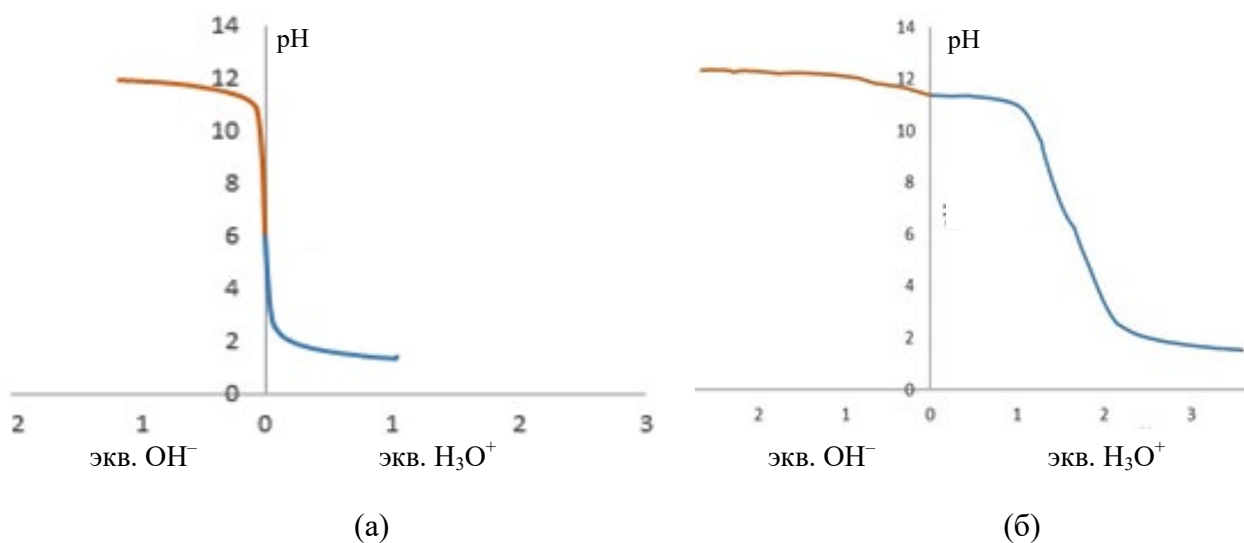


Рис. 6. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{BaCl}_2\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.
Fig. 6. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{BaCl}_2\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

В отсутствии ПЧАС наблюдается один скачок потенциала для чистой соли BaCl_2 , при этом на переходе в щелочную область наблюдается образование обильного осадка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и практически не наблюдается образование смешанной соли $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$.

При добавлении ПЧАС (Q^+Cl^-) наблюдается небольшой скачок pH в области $\Delta n_{\text{NaOH}} \approx 0,9 - 1,0$, что можно интерпретировать как образование двойной промежуточной соли $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$, адсорбированной на твердых частицах гидроксида бария.

При переходе в кислую область и смещении Δn_{HCl} на 1,32 и 1,60 фиксируется образование двух, нечетко разделенных, хлоридных форм двойных солей $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{BaCl}_2$ и $(\text{Q}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot \text{BaCl}_2$. Но не происходит образование комплексных ионов $[\text{BaCl}_4]^{-2}$ из-за большего сродства катиона бария к иону OH^- , по сравнению с Cl^- .

Соли магния. Наиболее существенные изменения наблюдаются для солей магния. Гидролиз MgSO_4 может протекать как по катиону, так и по аниону с образованием промежуточной соли $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что подтверждается двумя скачками pH на кривой титрования, как для чистой соли, так и в системе MgSO_4 -ПЧАС- H_2O (рис.7). При переходе от водного раствора MgSO_4 к системе с ПЧАС наблюдается существенный сдвиг $\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ как в щелочной области $\Delta n_{\text{NaOH}} = 1,0$, так и кислой области $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$. Как показано на рис.7, введение ПЧАС существенно повышает стабильность комплексной соли с участием иона $[\text{MgOH}]^-$ [(б) – постоянство $\Delta \text{pH} \approx 3$] по сравнению с системой MgSO_4 - H_2O [(а) - $\Delta \text{pH} \approx 0,1$].

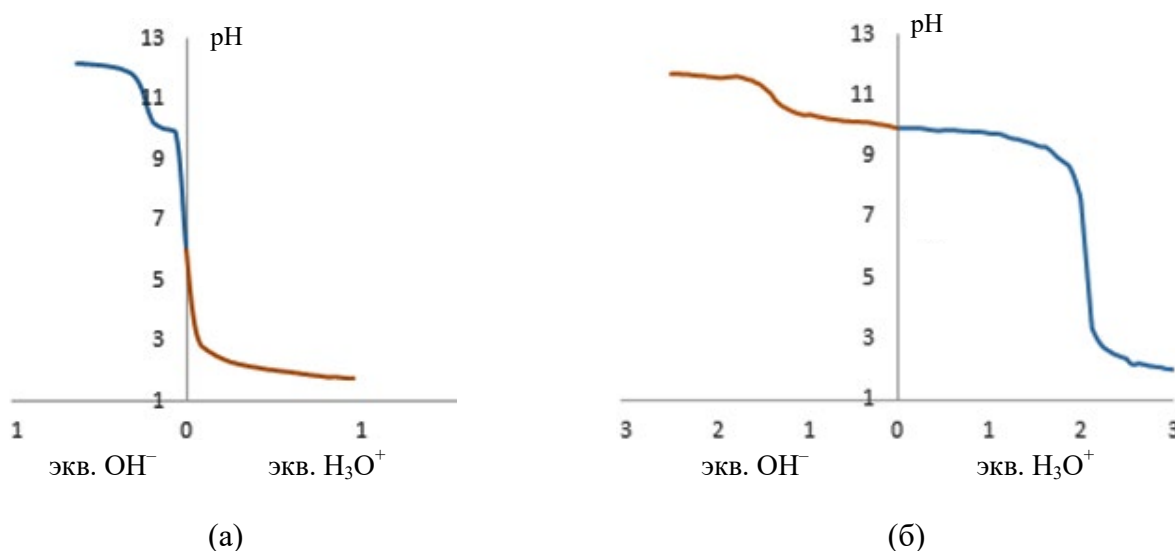


Рис. 7. Потенциометрические кривые титрования системы (а) MgSO_4 - H_2O ; (б) MgSO_4 -ПЧАС- H_2O .
Fig. 7. Potentiometric titration curves of the system (a) MgSO_4 - H_2O ; (б) MgSO_4 -PQAC- H_2O .

Учитывая, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является достаточно сильной щелочью, сдвиг на $\Delta n_{\text{NaOH}} = 1,0$ может свидетельствовать об образовании растворимой двойной соли ПЧАС и $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{Mg}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$.

В кислой среде, учитывая высокую концентрацию Cl^- , образуется ПКК полиэлектролита с комплексным ионом магния $\text{Q}_2^+[\text{MgCl}_4]^{-2}$, в котором источником хлорид-ионов является полиэлектролит Q^+Cl^- , что согласуется с данными для комплексов MgCl_2 с мономерными ЧАС [19].

Соли цинка. Поведение катионов солей группы ПВ цинка и кадмия в кислой области аналогично солям магния и отличается только в щелочной области, где проявляются амфотерные свойства металлов.

Результаты потенциометрических исследований для растворов ZnSO_4 в воде (а) и в смеси воды с ПЧАС (б) приведены на рисунке 8.

В кислой среде в системе ZnSO_4 -ПЧАС- H_2O при $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$, учитывая высокую концентрацию Cl^- , наиболее вероятно образование ПКК полиэлектролита с комплексным ионом цинка $\text{Q}_2^+[\text{ZnCl}_4]^{-2}$, что согласуется с данными для комплексов ZnCl_2 с мономерными ЧАС [24].

Результатом добавления NaOH в систему $\text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ является образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется с образованием ряда мало различающихся по щелочности гидроксилсодержащих форм цинка $[\text{Zn}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ или анионных форм цинка HZnO_2^- и ZnO_2^{-2} .

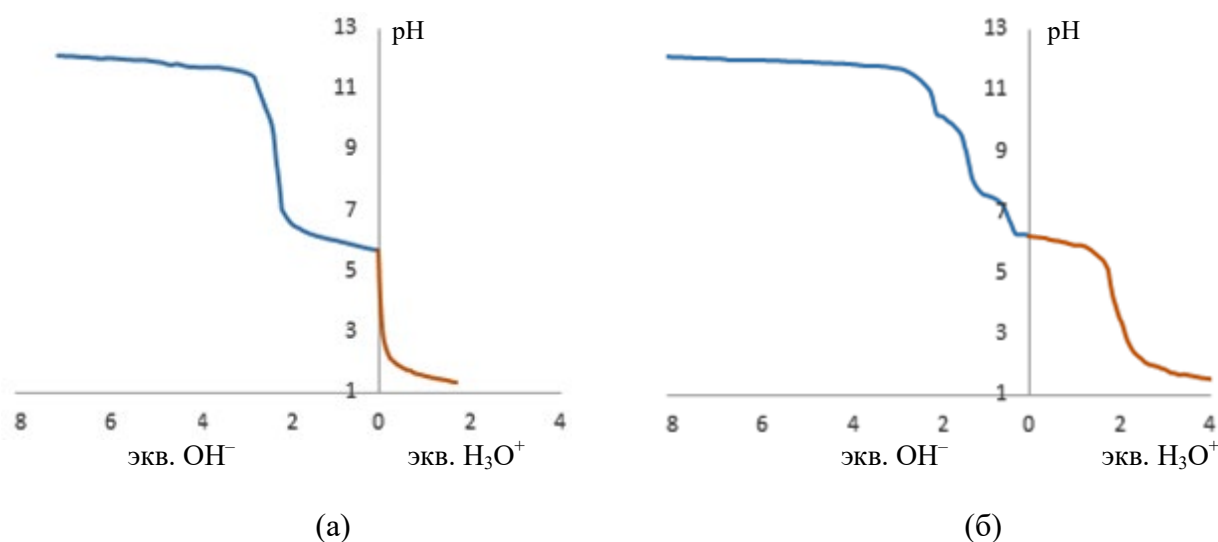


Рис. 8. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{ZnSO}_4\text{-ПЧАС-}\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 8. Potentiometric titration curves of the system (a) $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{ZnSO}_4\text{-PQAC-}\text{H}_2\text{O}$.

Введение ПЧАС приводит к стабилизации анионных форм и на кривой титрования наблюдается три четко выраженных скачка pH, комплексов с ПЧАС с содержанием OH-групп от $n = 1$ до 4. Одним из вариантов ПКК могут быть комплексы $\text{Q}^+[\text{HZnO}_2]^-$ и $\text{Q}_2^+[\text{ZnO}_2]^{-2}$.

Соли кадмия. При титровании CdSO_4 наблюдаются заметные изменения, как в кислой, так и щелочной области, как показано на рисунке 9. По сравнению с раствором чистой соли, введение ПЧАС в кислой (HCl) области приводит к двум нечетко выраженным скачкам pH при $\Delta n_{\text{HCl}} = 1,5$ и $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$, что подтверждает образование комплексных металлсодержащих анионов $\text{Q}^+[\text{Cd}_2\text{Cl}_5]^-$ и $\text{Q}_2^+[\text{CdCl}_4]^{-2}$. Полученные данные хорошо согласуются с

результатами кристаллографических исследований для мономерных ЧАС [20–22].

При титровании CdSO_4 в щелочной области наблюдалось выпадение обильного плотного осадка как в растворах чистой соли, так и при добавлении ПЧАС.

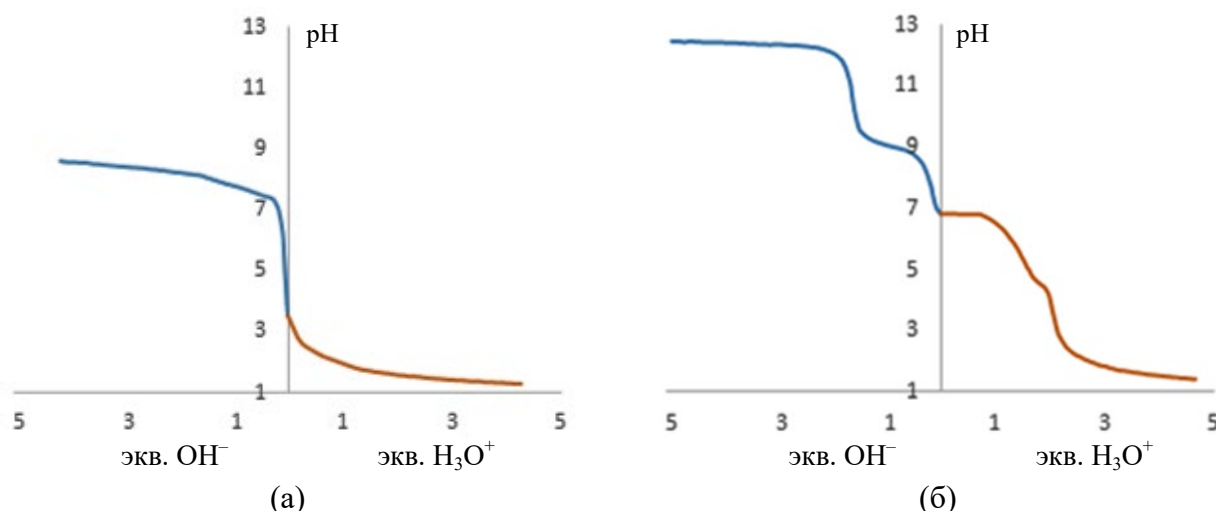


Рис. 9. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и (б) $\text{CdSO}_4\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.

Fig. 9. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{CdSO}_4\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

Как видно из рисунка 9, для CdSO_4 в щелочной области наблюдается два скачка pH, связанных с образованием твердых продуктов полиядерного гидролиза согласно [28, 29, 30], и, в нашем случае, стабилизированных полиэлектролитом.

Соли свинца претерпевают изменение как в кислой, так и щелочной области, как видно на рисунке 10. В нейтральной или слабощелочной среде чистая соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ гидролизуетсся с образованием средней соли $[\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3]^0$, дальнейшее добавление NaOH при потенциометрическом титровании в щелочной среде приводит к образованию гидроксида $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при $n_{\text{NaOH}} = 2$, в форме плотного осадка белого цвета.

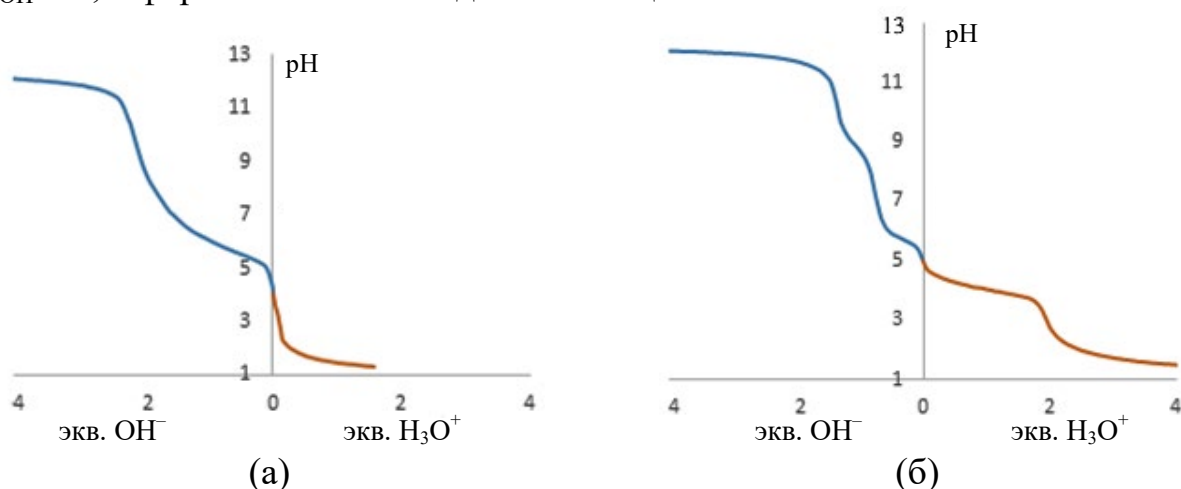


Рис. 10. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.

Fig. 10. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

При диссоциации гидроксида свинца (II) по типу кислоты образуется анионный комплексный ион $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. В кислой среде для чистой соли в воде не установлено образование комплексных ионов типа $[\text{PbX}_4]^{2-}$ до $n_{\text{HCl}} = 2$. В тоже время добавление ПЧАС стабилизирует систему с образованием ПКК $\text{Q}_2^+[\text{PbCl}_4]^{2-}$ в кислой области. В щелочной области наблюдается три скачка pH, связанных с образованием твердых гидроксисодержащих ПКК типа $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot [\text{Pb}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$, где $n = 0; 1,5; 2$ стабилизированных полиэлектролитом «Полипента».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по изучению эффективного комплексного действия коагуляции / флокуляции с применением неорганогидрических гибридных материалов на основе органических полимерных электролитов и/или ПДМДААХ в отношении солей двухвалентных металлов MeX_2 с различными анионами X в средах различной кислотности, можно сделать следующие выводы:

1. В нейтральных и кислых солевых средах происходит образование стабилизированных ПЧАС сложных двойных солей или стабилизированных анионных форм комплексных солей, в зависимости от основности и размера сольватированного катиона металла. Это позволяет селективно извлекать из шламового осадка элементы, концентрации которых превышают значения ПДК (Pb, Cd). Исключение составляют соли Al, Ca, которые практически не взаимодействуют с ПДМДААХ как в кислой, так и щелочной среде.
2. Взаимодействие существенным образом меняется в щелочной области, в которой практически все изученные соли образуют нерастворимые гидроксиды металлов. Установлено, что в этом случае полиэлектролит «Полипента» прочно адсорбируется на поверхности твердых гидроокисей и гидроксихлоридов металлов, что приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров их частиц по мостиковому механизму с одновременным снижением концентрации металлов в надшламовых водах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Monney I., Buamah R., Donkor E. A., Etuaful R., Nota H. K., Ijzer H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>.
2. Чебыкин Е. П., Дамбинов Ю. А., Сутурин А. Н. (2020). Многоэлементный анализ надшламовых вод карт-накопителей байкальского целлюлозно-бумажного комбината для

- выбора стратегии ремедиации территории. *Вода и экология: проблемы и решения*. 4(84), 67–80. DOI: <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.4.67-80>.
3. Богданов А.В. Дисс.... докт. техн. наук. Иркутск: ИрГТУ, 2006.
4. Сутурин А. Н. (2012). Экосистема Байкала может быть уничтожена техногенными отходами. *Экология и жизнь*, 2, 82–85.
5. Veit M.T., Novais G.V., Juchen P.T., Palácio S.M., Gonçalves G.C., Zanette J.C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x>.
6. Комаровский Д.П., Моряк Т.М. (2016). Применение алюминийсодержащих коагулянтов для очистки воды реки Западная Двина. *Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология*, 2, 74–77.
7. Новаков И. А., Радченко Ф. С., Паписов И. М. (2003). Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия. *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 45(8), 1340–1344.
8. Токарева А. А., Крылов А. В., Бондарева А. М., Чеботарева Т. А., Жеглатый П. В. (2023). Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод. *Химическая безопасность*, 7(1), 81–92. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>.
9. Xin-Hui, Su C., Tow Teng T., Morad N., Rafatullah M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38. <https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05>.
10. Abujazar M., Karaagac S.U., Bashir M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>.
11. Шевченко В.С., Захаров В.Р. (2002). Представлен опыт применения флокулянта ВПК-402 в практике водоподготовки на водоочистных сооружениях. *Омский научный вестник*. 18, 70–71.
12. Brandt M.J., Johnson K. M., Elphinston A.J., Ratnayaka D.D. (2017). Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00008-9>.
13. Tian B., Ge X., Pan G., Fan B., Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012>.
14. Jianfeng Y., Dongsheng W., Mingquan Y., Changqing Y., Min Y., Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377–386. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3>.
15. Mihai M., Dragan E. S., Schwar S., Janke A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <https://doi.org/10.1021/jp071655q>.
16. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B. Zh., Kozhakhmetov S.K., Aseyev V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14>.
17. Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>.

18. Buchhammer Heide-Marie, Petzold G., Lunkwitz K. (1999) Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310. <https://doi.org/10.1021/la980992a>.
19. Гринвуд Н.Н., Эрншоу А. (2021). *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний.
20. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю., Спектор К., (2011) Старова Г. Л. Решение-равновесие твердой фазы в системах $\text{MgBr}_2\text{-NR}_4\text{Br-H}_2\text{O}$ при 25°C ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$). *Российский журнал общей химии*, 81(4). 623–627. <https://doi.org/10.1134/S1070363211040013>.
21. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю. (2011) Образование комплексных и двойных солей в системах $\text{MX}_2\text{-NR}_4\text{X-H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cd(II), Cu(II), Co(II), Mg(II)}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$] при 25°C. *Российский журнал общей химии*, 84(1). 25–35. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010046>.
22. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю., Бурков К. (2010) Решение-равновесие твердой фазы в системах $\text{MBr}_2\text{NR}_4\text{BrH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cd, Cu, Co}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$) при 25°C. *Российский журнал общей химии*, 80(8), 1563–1567 <https://doi.org/10.1134/S1070363210080049>.
23. Кустов А.В. (2014). *Гидрофобные эффекты: Структурные, термодинамические, прикладные аспекты. Достижения последних лет*. М.: КРАСАНД.
24. Hlela F., Rheima A., Guerfelb T., Guidaraa K. (2006) Synthesis, Calorimetric Study, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure Investigation of β -[Tetraethyl-ammonium Tetramethylammonium Tetrachlorozincate(II)] [β]- $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ZnCl}_4$. *Z. Naturforsch.* 61b, 1002–1006. <https://doi.org/10.1515/znB-2006-0812>.
25. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучатин Л.К. (1973). *Экстракция галогенидных комплексных металлов*. М.: Наука.
26. Филиппова Н.А. (1975). *Фазовый анализ руд и продуктов их переработки*. М.: Химия.
27. Tripathi U. P. (1972) *Synthesis and structural study of some new alkylammonium tetrachlorometallates (II)* (Ph.D. dissertation). Montana State University.
28. Baes C.F., Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of Cations*. New York: Wiley. P. 89.
29. Richens D. T. (1997) *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*. Wiley. P. 68.
30. Pesterfield L.L., Schweitzer G.K. (2010) *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford University Press. P. 146. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195393354.001.0001>.

References:

1. Monney I., Buamah R., Donkor E. A., Etuaful R., Nota H. K., & Ijzer H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>.
2. Chebykin E.P., Dambinov YU.A., & Suturin A.N. (2020). Multi-element analysis of above-sludge waters in the accumulation cells of baykalsk pulp and paper mill for territory remediation strategy choosing. *Water and ecology: problems and solutions*. 4(84), 67–80. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.4.67-80>.
3. Bogdanov A.V. (2009) *Development of scientific and practical foundations of technologies for complex processing of sediment from sludge storage tanks* (Doctoral dissertation). Irkutsk: Irkutsk State Technical University 2009. (in Russ.).
4. Suturin A. N. (2012). The Baikal ecosystem can be destroyed by man-made waste. *Ecology and life*, 2, 82–85 (in Russ.).
5. Veit M.T., Novais G.V., Juchen P.T., Palácio S.M., Gonçalves G.C., & Zanette J.C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x>.
6. Komarovskiy D.P., & Monyak T.M. (2016). Application of aluminum-containing coagulants for water treatment of the Western Dvina river. *Bulletin of the Brest State Technical University*.

Series: Water management construction, thermal power engineering and geoecology, 2, 74–77 (In Russ.).

7. Novakov I. A., Radchenko F. S., & Papisov I. M. (2003) On the formation of polycomplexes based on polyacrylamide and aluminum salts. *High molecular weight compounds. Series A*, 45(8), 1340–1344.
8. Tokareva A.A., Krylov A.V., Bondareva A.M., Chebotareva T.A., & Zheglaty P.V. (2023) Integrated approaches to the treatment of complexly contaminated wastewater. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*. 7(1), 81–92.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>.
9. Xin-Hui, Su C., Tow Teng T., Morad N., & Rafatullah M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38.
<https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05>.
10. Abujazar M., Karaagac S.U., & Bashir M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>.
11. Shevchenko V.S., & Zakharov V.R. (2002). The experience of using flocculant VPK-402 in the practice of water treatment at water treatment plants. *Omsk Scientific Bulletin*. 18, 70–71. (in Russ.).
12. Brandt M.J., Johnson K. M., Elphinston A.J., & Ratnayaka D.D. (2017). Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00008-9>.
13. Tian B., Ge X., Pan G., Fan B., & Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012>.
14. Jianfeng Y., Dongsheng W., Mingquan Y., Changqing Y., Min Y., & Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377–386. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3>.
15. Mihai M., Dragan E. S., Schwar S., & Janke A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <https://doi.org/10.1021/jp071655q>.
16. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B. Zh., Kozhakhmetov S.K., & Aseyev V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14>.
17. Beltrán-Heredia J., & Sánchez-Martín J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>.
18. Buchhammer Heide-Marie, Petzold G., & Lunkwitz K. (1999) Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310. . <https://doi.org/10.1021/la980992a>.
19. Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of elements*. N.Y.: Pergamon Press.
20. Gusev I.M., Skripkin M.Yu., Spektor K., & Starova G.L. (2011) Solution-equilibrium of the solid phase in $\text{MgBr}_2\text{-NR}_4\text{Br-H}_2\text{O}$ systems at 25°C (R = Me, Et, Bu) *Journal of General Chemistry*, 81(4), 623–627.<https://doi.org/10.1134/S1070363211040013>.
21. Gusev I.M., & Skripkin M.Yu. (2011) Formation of complex and double salts in $\text{MX}_2\text{-NR}_4\text{X-H}_2\text{O}$ systems [M = Cd(II), Cu(II), Co(II), Mg(II) ; X = Cl, Br; R = Me, Et, Bu] at 25°C. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(1), 25–35.<https://doi.org/10.1134/S1070427211010046>.

22. Gusev I.M., Skripkin M.Yu., & Burkov K. (2010) Solution-solid phase equilibrium in the systems $MBr_2NR_4 \cdot BrH_2O$ ($M = Cd, Cu, Co$; $R = Me, Et, Bu$) at $25^\circ C$. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(8), 1563–1567 <https://doi.org/10.1134/S1070363210080049>.
23. Kustov, A.V. (2014). *Hydrophobic effects: Structural, thermodynamic, applied aspects. Achievements of recent years*. M.: KRASAND(in Russ.).
24. Hlela F., Rheima A., Guerfelb T., & Guidaraa K. (2006) Synthesis, Calorimetric Study, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure Investigation of β -[Tetraethyl-ammonium Tetramethylammonium Tetrachlorozincate(II)] $[\beta]-[(C_2H_5)_4N][(CH_3)_4N]ZnCl_4$. *Z. Naturforsch.* 61b, 1002–1006. <https://doi.org/10.1515/znab-2006-0812>
25. Zolotov, Yu.A., Iofa, B.Z. & Chuchatin, L.K. (1973) *Extraction of halide complex metals*. M.: Science (in Russ.).
26. Filippova, N.A. (1975). *Phase analysis of ores and products of their processing*. M.: Chemistry (in Russ.).
27. Tripathi U. P. (1972) *Synthesis and structural study of some new alkylammonium tetrachlorometallates (II)* (Ph.D. dissertation). Montana State University.
28. Baes C.F., & Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of Cations*. New York: Wiley. P. 89.
29. Richens, D. T. (1997) *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*. Wiley. P. 68.
30. Pesterfield, L.L. & Schweitzer, G.K. (2010) *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford University Press. P. 146. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195393354.001.0001>



УДК 544.77.051.5 + 544.723.232

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25005

Получение микрогеля пектина и оценка его сорбционной емкости ионами меди(II)

В. А. Фомичев¹, А. В. Лобанов^{1,2}✉

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Поступила в редакцию: 01.10.2023 г., после доработки: 15.11.2023 г., принята в печать: 16.11.2023 г.

Аннотация – Разработана технология получения пектина, включающая стадии экстрагирования пектинсодержащего (яблочного) сырья смесью кислот, фильтрации и выделения пектина из водно-изопропиловой смеси. Установлено, что высушенный пектин имеет массовую долю влаги 4,7 %. С помощью метода ИК-спектроскопии подтверждено наличие метоксилированных карбоксильных групп. Показано, что водный раствор пектина в смеси с сахарозой и лимонной кислотой образует устойчивую гелеобразную систему, а также установлена степень этерификации – 71%, соответствующая высокоэтерифицированному пектину. Раствор микрогеля (6%-ый) эффективно сорбирует ионы Cu^{2+} в первые секунды после смешения, через 40 мин концентрация Cu^{2+} в растворе уменьшается в ~3,3 раза. Анализ размеров частиц микрогеля показал образование частиц со средним диаметром около 70 нм, в то время как после сорбции Cu^{2+} эта величина возросла до 3350 нм. Величина ζ -потенциала изменялась с –20 до +1,56 мВ после сорбции Cu^{2+} .

Ключевые слова: пектин, пектиновые полисахариды, микрогель пектина, сорбция ионов меди(II).

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.77.051.5 + 544.723.232

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25005

Methods for obtaining pectin microgel and evaluating its sorption capacity by copper(II) ions

Vladimir A. Fomichev¹ and Anton V. Lobanov^{1,2}✉

¹Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Received: October 01, 2023; Revised: November 15, 2023, Accepted: November 16, 2023

Abstract – A technology for the production of pectin has been developed, including the stages of extraction of pectin-containing (apple) raw materials with a mixture of acids, filtration and isolation of pectin from an aqueous-isopropyl mixture. It was found that dried pectin has a mass fraction of 4.7% moisture. the presence of methoxylated carboxyl groups was confirmed by IR spectroscopy. An aqueous solution of pectin mixed with sucrose and citric acid forms a stable gel-like system, and the degree of esterification was established – 71%, corresponding to highly esterified pectin. A 6% microgel solution effectively sorbs Cu^{2+} in the first seconds after mixing, after 40 min the concentration of Cu^{2+} in the solution decreases ~ 3.3 times. Microgel particle size analysis showed the formation of particles with an average diameter of about 70 nm, while after Cu^{2+} sorption this value increased to 3350 nm. The value of the zeta potential changed from -20 to $+1.56$ mV after Cu^{2+} sorption.

Keywords: pectin, pectin polysaccharides, pectin microgel, sorption of copper(II) ions.

ВВЕДЕНИЕ

Пектиновые вещества представляют собой группу гетерополисахаридов, которые вместе с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином образуют клеточные стенки растений. Химическое строение пектиновых веществ в основном представлено метоксилированной полигалактуроновой кислотой, остатки которой соединены α -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидной связью. В растениях пектиновые вещества существуют в виде нерастворимого протопектина, соединения метоксилированной полигалактуроновой кислоты с галактаном, рамнозой и арабинозой клеточной стенки. При этом часть кислотных остатков галактуроновой кислоты этерифицирована метиловым спиртом. Протопектин превращается в растворимый пектин только после обработки разбавленными кислотами или под действием фермента протопектиназы [1–4].

Согласно международной номенклатуре пектином (рис. 1) называют водорастворимое вещество, свободное от целлюлозы и состоящее из частично или полностью метоксилированных остатков полигалактуроновой кислоты [2]. В зависимости от количества метоксилированных групп и степени полимеризации различают высоко- и низкоэтерифицированные пектины (менее 50%). Молекулярная масса пектина от 20000 до 50000 г/моль [2, 5].

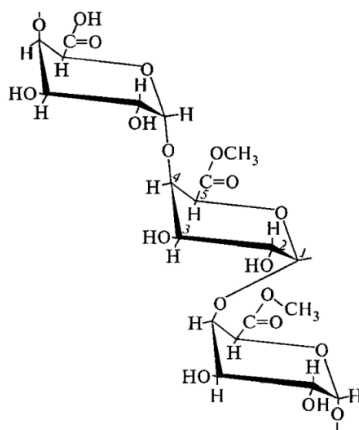


Рис. 1. Строение пектина [2].

Fig. 1. The structure of pectin [2].

С практической точки зрения наиболее ценным свойством пектина является склонность к гелеобразованию за счет способности участков молекул, образованных из остатков α -D-галактуроновой кислоты, к межмолекулярному связыванию. В то же время в случае низкометилированных пектинов решающую роль играет координация этих остатков ионами металлов M^{2+} или уменьшение степени диссоциации карбоксильных групп в результате подкисления; в случае высокометилированного пектина важное значение приобретают гидрофобные взаимодействия. В любом случае способ распределения отдельных структурных элементов молекулы пектина вдоль полимерной цепи оказывает сильное влияние на свойства гелей. Желирующие свойства усиливаются в присутствии гидрофильных веществ (таких как сахароза и глицерин) [6–9].

Для очистки воды все чаще используются полисорбенты, среди которых большое внимание в последние годы привлекают их функциональные формы – микрогели, представляющие собой трехмерную полимерную матрицу, в которой каждое звено сети является молекулой синтетического или искусственного полимера [3]. В микрогелевой сетке полимерные цепи связаны физическими или химическими силами, поэтому микрогели часто делят на физически и химически сшитые в зависимости от способа изготовления и типа сшивки [4]. К первым относятся гели, представляющие собой полимерные сети, связанные между собой переплетением отдельных макромолекул и/или множественными нековалентными взаимодействиями. Силы притяжения, которые удерживают цепи вместе, представляют собой водородные связи, электростатические взаимодействия или гидрофобные взаимодействия. Следовательно, эти микрогели могут обратимо растворяться при определенных условиях, влияющих на эти взаимодействия (изменение pH, ионной силы или добавление последовательных реагентов). Другая разновидность микрогелей – гидрогели, представляет собой химически сшитые гели. Эти микрогели очень стабильны благодаря наличию ковалентных связей, соединяющих полимерные цепи в сети микрогеля. Основным методом получения этих микрогелей является полимеризация с многофункциональными мономерами [3, 4, 7].

Природные полисахариды, включая целлюлозу, хитин, крахмал, камедь, альгиновую кислоту и пектин, являются экологически безопасными веществами благодаря их превосходным структурным свойствам, высокой доступности и нетоксичности, а также простоте модификации. В последние годы для получения различных нанокатализаторов используют различные полисахариды. Полимерная матрица является более перспективным и эффективным сорбентом для удаления из воды различных загрязнений, в том числе ионов металлов и органических/неорганических загрязнений [8, 10–15].

Путем комплексообразования пектина с ионами металлов могут быть получены надмолекулярные наноструктурные системы металл-пектиновых комплексов [9]. Модификация сложной полимерной матрицы пектина в водных системах гелеобразователями, особенно ионами поливалентных металлов, приводит к образованию пектина и существенному изменению структуры умеренно концентрированных водных растворов. В связи с этим реологические

свойства наиболее чувствительны к изменению молекулярной структуры полимерных матриц, изготовленных из полисахаридов [1, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

В работе использованы 0,1 М раствор гидроксида натрия, 0,05 М раствор нитрата серебра(I), приготовленный на растворе азотной кислоты 1 М, водный аммиак, изопропиловый спирт, ректифицированный этиловый спирт, соляная кислота, индикатор ализарин в виде 0,1%-го спиртового раствора, смешанный индикатор Хинтона (водные растворы с массовой долей 0,4% индикаторов бромтимолового синего, крезолового красного, фенолового красного в соотношении 1:1:3).

В качестве основы пектинсодержащего сырья выступил сорт яблок «Гренни Смит», правильной шарообразной формы, с упругой мякотью, ярко-зеленого цвета с мелкими белесыми или коричневыми вкраплениями. Яблоки промывали и измельчали кубиками до отдельных частей размером примерно 1×1 см. Затем куски яблок вместе с кожурой выкладывали на противень и помещали в лиофильную сушилку Kitfort KT-1905. Обезвоженные кубики, полученные после лиофильной сушки, имели средний параметр сторон от 0,5 до 0,7 см.

Получение пектина в стандартных лабораторных условиях

Навеску 100 г обезвоженных кубиков яблок сорта «Гренни Смит», помещали в коническую колбу на 1 л и заливали 400 мл смесью кислот – 5%-ной соляной и 10%-ной азотной, взятых в соотношении 3:1. Далее колбу ставили на магнитную мешалку с подогревом и термостатировали при 60°C и интенсивном помешивании 3 ч. После смесь охлаждали до 5°C в кристаллизаторе проточной водой со льдом.

Затем суспензию отстаивали, надосадочную жидкость переносили в чистую коническую колбу и добавляли 200 мл *изо*-пропилового спирта. Образовавшийся осадок переносили на фильтр Шотта. Осадок отделяли и обезвоживали в лиофильной сушилке. Получали рыхлый порошок белого цвета. Выход продукта относительно сухого сырья составил 7,4%.

Определение массовой доли влаги

Бюкс с открытой крышкой подсушивали в сушильном шкафу при 103°C до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе в течение 20–30 мин и взвешивали.

Далее пектин массой около 3 г насыпали в фарфоровую чашку, помещали в разогретый сушильный шкаф и термостатировали в течение 1,5 ч при температуре 103°C. После сушки образец накрывали крышкой и держали в эксикаторе 30 мин для охлаждения с последующим взвешиванием. Влажность пектина рассчитывали по формуле:

$$W = ((g_1 - g_2) / (g_1 - g_0)) \cdot 100\%,$$

где g_1 – масса тары с навеской до сушки, г; g_2 – масса тары с навеской после сушки, г; g_0 – масса тары, г. В качестве значений брали среднее трех измерений. Влажность составила 4,7%.

Определение степени этерификации пектина

Метод основан на титровании свободных и этерифицированных карбоксильных групп галактуроновой кислотой после омыления в навеске пектинового препарата, очищенного от растворимых балластных примесей и катионов.

Для этого 0,5 г пектина помещали в сухой фильтрующий тигель и заливали таким количеством спирта, подкисленного соляной кислотой, чтобы образовалась пастообразная масса, после чего подвергали вакуумированию. Пектин промывали той же спиртовой смесью и периодически анализировали фильтрат до появления отрицательной реакции на Al^{3+} с раствором ализарина.

Для качественного определения алюминия каплю фильтрата помещали на фильтровальную бумагу и обрабатывали парами аммиака над склянкой с его концентрированным раствором. Образовавшееся водянистое пятно смачивали спиртовым раствором ализарина, что давало красное окрашивание, и снова обрабатывали парами аммиака.

Затем пектин промывали 75%-ным этиловым спиртом до появления отрицательной реакции с ионами хлора (к нескольким каплям фильтрата на часовое стекло добавляли раствор нитрата серебра). Элюирование считали законченным, когда переставало наблюдаться белое помутнение хлорида серебра. Затем трижды промывали 75%-ным спиртом.

Промытый образец растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор титровали 0,1 М NaOH в присутствии индикатора до появления розовой окраски в течение 30 с. Фиксировали объем израсходованного NaOH (V_1). Затем добавляли 50 мл того же раствора и плотно закрывали колбу, оставляя на 1 ч для омыления этерифицированных карбоксильных групп. Наконец, к раствору пипеткой добавляли 50 мл 0,1 М раствора HCl и избыток снова титровали раствором NaOH (V_2).

Степень этерификации ($K_э$) в процентах вычисляли по формуле:

$$K_э = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot 100\%,$$

где V_1 – объем раствора 0,1 М NaOH, используемого на первое титрование, мл; V_2 – объем раствора 0,1 М NaOH, используемого на второе титрование, мл.

За результат испытаний принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно было превышать 1%. Степень этерификации раствора пектина составила 71%.

ИК-спектральные характеристики пектина

Идентификацию пектина проводили с помощью метода ИК-спектроскопии с использованием спектрометра Nicolet 380 «Thermo Scientific» с кристаллом ZnSe (рис. 2).

В области $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы: $1730\text{ }\nu(\text{C}=\text{O})$, $1585\text{ }\nu(\text{OH})$ и две полосы 1219 , 1007 см^{-1} , отнесенные к $\nu(\text{C-O-C})$ сложноэфирной группе [16]. Полоса 1436 см^{-1} соответствует колебаниям фрагмента молекулы --O--CH_3 . Полоса 1730 см^{-1} отнесена к свободным и этерифицированным карбоксилам [16]. Соотношение интенсивностей этих полос поглощения является характеристичным и было использовано при подтверждении степени метоксилирования полученного пектина.

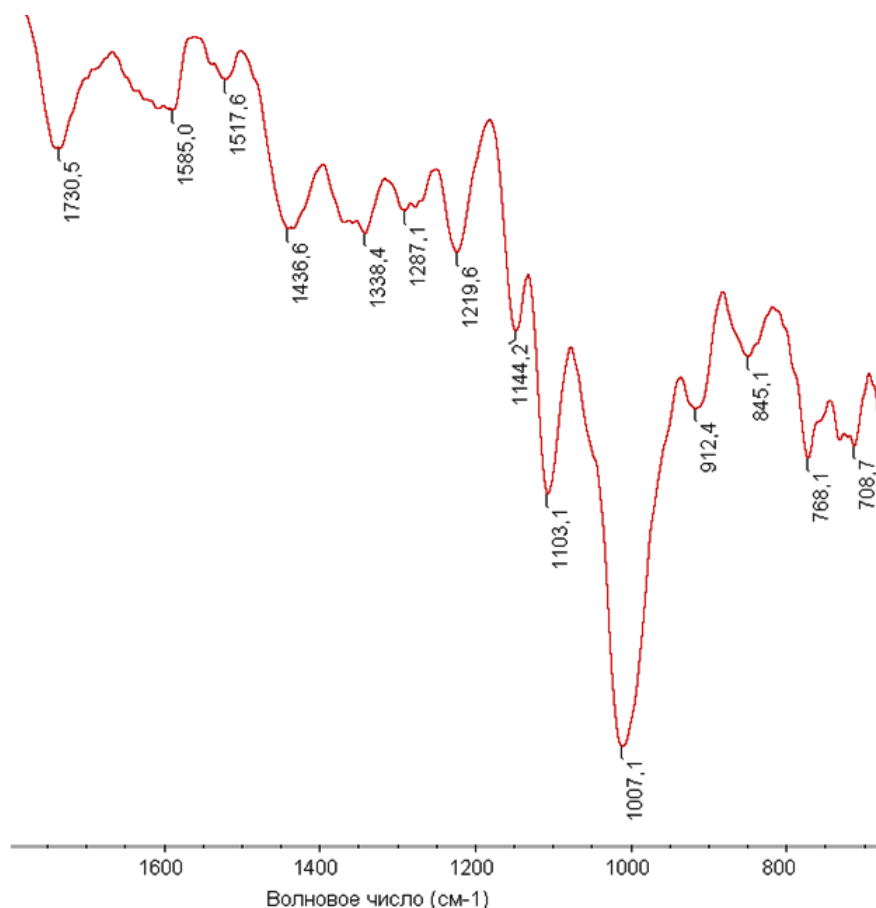


Рис. 2. ИК-спектр пектина в диапазоне от $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, полученного в лабораторных условиях.

Fig. 2. IR spectrum of pectin in the range from $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, obtained in laboratory conditions.

Исследование гелеобразующей способности пектина

В химический стакан на 100 мл помещали 5 г образца пектина и добавляли 50 мл деионизированной воды и перемешивали на магнитной мешалке до образования однородной жидкости. После при интенсивном помешивании добавляли 25 г сахарозы и термостатировали смесь при 65°C на водяной бане до уменьшения объема жидкости на 2 см от исходного. Затем добавляли 2 мл 3% раствора лимонной кислоты и перемешивали в течение 1 ч при 65°C . Далее смесь охлаждали до комнатной температуры. С помощью капиллярного вискозиметра типа ВНЖ определяли кинетическую вязкость в процессе измерения времени заполнения раствором приемного резервуара

(сначала нижнего, затем верхнего). Кинетическая вязкость раствора при 20°C составила 3 мм²/с.

Получение микрогеля пектина в условиях ультразвукового поля

Навеску пектина массой 3 г смешивали с 50 мл деионизированной воды. Растворение проводили в условиях ультразвукового диспергирования с частотой 22,5 кГц. Диспергирование продолжали в течение 1 мин, не допуская подъема температуры выше 40°C. Получали 6%-ный раствор пектина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение размеров частиц микрогеля пектина

Размеры частиц в 6%-ном растворе пектина исследовали методом динамического светорассеяния с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS «Malvern». Размеры частиц измеряли при 25°C в деионизированной воде при pH 6. Результаты распределения частиц по интенсивности в зависимости от их размеров свидетельствуют, что в условиях ультразвукового поля возможно образование частиц со средним диаметром около 70 нм (рисунок 3). Раствор пектина имеет высокую монодисперсность (PdI) равную 1,000.

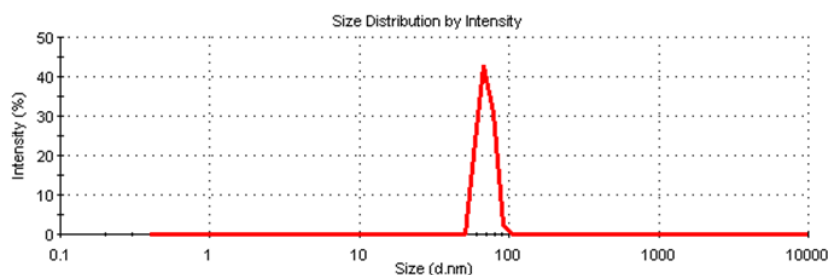


Рис. 3. Распределение молекул 6%-ного раствора пектина по размерам, указывающих на образование микрогеля.

Fig. 3. Size distribution of molecules of a 6% pectin solution, indicating the formation of a microgel.

Значение двойного электрического слоя составило –20 мВ, что указывает на формирующуюся электрическую стабильность частиц (рис. 4).

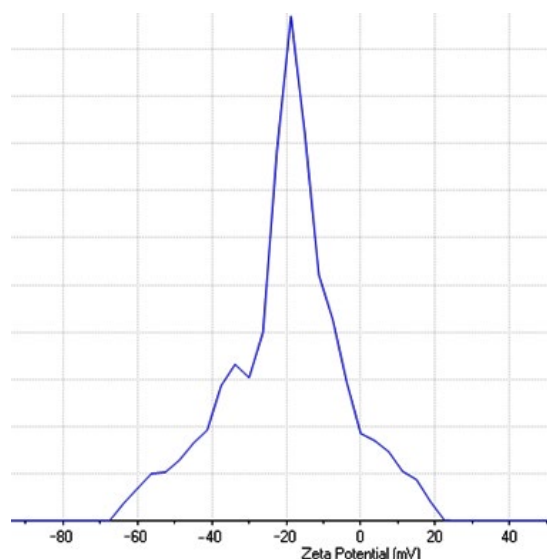


Рис. 4. Величина ζ-потенциала раствора пектинового микрогеля.

Fig. 4. The value of the ζ-potential of a pectin microgel solution.

Сорбционная активность микрогеля пектина

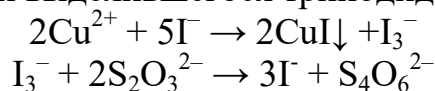
К полученному раствору пектина добавляли 100 мл раствора CuSO_4 с концентрацией 5,1 мг/л. Содержимое переносили на магнитную мешалку и перемешивали. Через каждые 10 мин проводили отбор пробы. Количество связавшейся меди вычисляли по формуле:

$$q = V(C_i - C_f)/m,$$

где q – количество связавшихся с полисахаридом ионов металла (ммоль/г сухой массы полисахарида), V – объем раствора в инкубационной емкости (л), C_i – начальная концентрация металла в растворе, ммоль/л, C_f – конечная (равновесная) концентрация металла в растворе, m – масса полисахарида, г.

Титриметрический метод определения ионов Cu^{2+}

Данный метод основан на взаимодействии ионов меди(II) с избытком иодида калия и титровании выделившегося трииодида тиосульфатом:



Для этого к 100 мл 6% раствора пектина добавляли 50 мл 0,5% раствора Cu^{2+} при постоянном помешивании. После проводили отбор 10 мл исследуемого раствора, вносили 2 мл 4% H_2SO_4 , 30 мл 10% раствора иодида калия и титровали тиосульфатом до появления желтой окраски суспензии. Затем добавили 1–2 мл крахмала и продолжали титрование при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не стала бесцветной.

Значения восьми измерений с интервалом в 5 мин представлены в таблице 1.

Таблица 1. Объем тиосульфата, пошедшего на титрование серии растворов и концентрация ионов меди в них

Table 1. The volume of thiosulfate used for titration of a series of solutions and the concentration of copper ions in them

№ раствора	Время выдержки, мин	$V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, мл	$C(\text{Cu}^{2+})$, М	q , ммоль/г
1	5	5,5	0,026	0,090
2	10	4,9	0,023	0,095
3	15	4,0	0,019	0,100
4	20	3,4	0,016	0,110
5	25	2,0	0,010	0,117
6	30	1,7	0,008	0,120
7	35	1,7	0,008	0,120
8	40	1,7	0,008	0,120

Скорость протекания сорбционных процессов и продолжительность контакта сорбента и сорбата продолжалось 40 мин. Кинетическая кривая сорбции ионов меди раствором микрогеля полисахарида представлена на рисунке 5.

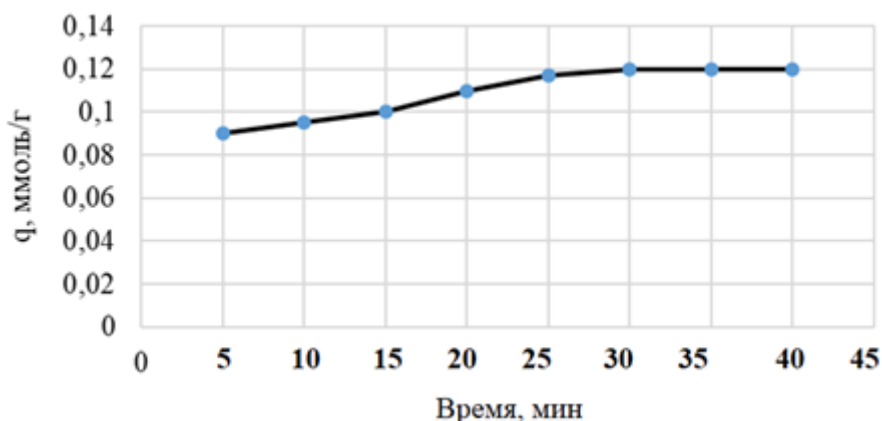


Рис. 5. Кинетическая кривая связывания Cu^{2+} микрогеля пектина ($w = 6\%$).

Fig. 5. Kinetic curve of Cu^{2+} binding of pectin microgel ($w = 6\%$).

Как видно, скорость связывания ионов меди 6%-ным раствором микрогеля достаточно высока, за 40 мин концентрация Cu^{2+} в растворе уменьшилась с 0,026 до 0,008 М и оставалась постоянной, что может быть обусловлено достижением сорбционной емкости полимерной матрицы.

Размеры частиц микрогеля пектина с Cu^{2+}

Раствор, полученный после сорбции ионов меди(II) в течение 30–40 мин, усредняли интенсивным перемешиванием и помещали в пластиковую кювету объемом 5 мл для определения размеров частиц. Результат исследования представлен на рисунке 6.

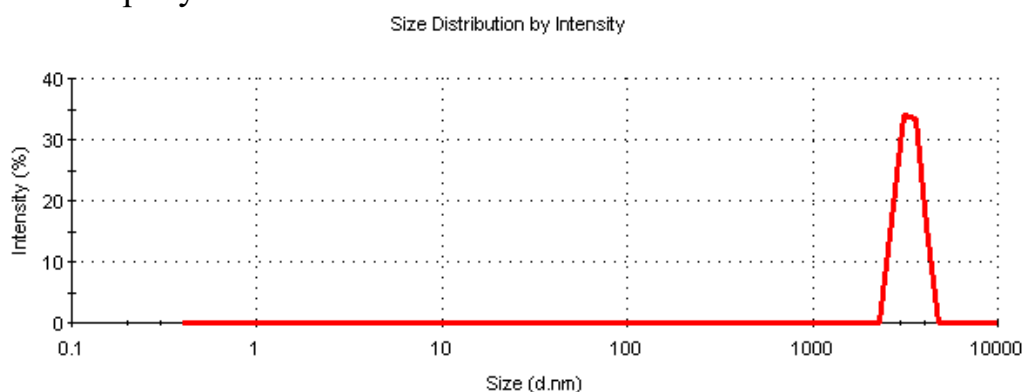


Рис. 6. Распределение молекул пектина по размерам, указывающих на образование микрогеля.

Fig. 6. Size distribution of pectin molecules, indicating the formation of a microgel.

Результаты распределения частиц по интенсивности в зависимости от их размеров свидетельствуют, что имеет место укрупнение среднего размера частиц до 3,35 мкм.

В свою очередь величина двойного электрического слоя составила +1,56 мВ и под влиянием ионов меди приводит к ориентации отрицательных

центров молекул полимера в сторону образования агломератов (рисунок 7). Избыточный заряд указывает как на присутствие свободных ионов меди, так и на недостаточное количество молекул пектина для полного связывания ионов меди и снижению устойчивости коллоидной системы. Кроме того, ионная сила раствора возрастает в присутствии раствора сульфата меди(II) и снижает общее значение ζ -потенциала.

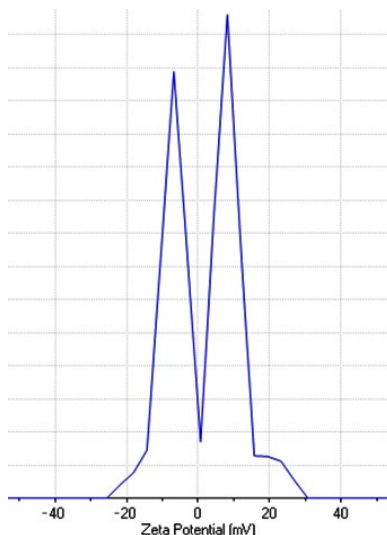


Рис. 7. Величина ζ -потенциала раствора пектинового микрогеля.

Fig. 7. The value of the ζ -potential of the pectin microgel solution.

Таким образом, разработана технология получения пектина в стандартных лабораторных условиях, включающая стадии обезвоживания пектинсодержащего (яблочного) сырья, экстрагирования смесью кислот — 5% соляной и 10 % азотной, фильтрации и выделения пектина из водно-изопропиловой смеси. Выход продукта относительно сухого сырья составил 7,4 %.

Установлено, что высушенный пектин имеет массовую долю влаги 4,7 %. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено наличие метоксилированных карбоксильных групп. Водный раствор пектина в смеси с сахарозой и лимонной кислотой образует устойчивую гелеобразную систему. Кинетическая вязкость раствора при 20°C составила 3 мм²/с. С помощью титриметрического анализа установлена степень этерификации — 71%, соответствующая высокоэтерифицированному пектину. Раствор микрогеля (6%) эффективно сорбирует Cu^{2+} в первые секунды после смешения, через 40 мин концентрация Cu^{2+} в растворе уменьшается в 3,3 раза и остается постоянной, что обусловлено достижением сорбционной емкости полимера при данной исходной концентрации.

Анализ размеров частиц микрогеля показал образование частиц со средним диаметром около 70 нм, в то время как после сорбции Cu^{2+} эта величина возросла до 3350 нм. Величина ζ -потенциала изменялась с -20 до +1,56 мВ после сорбции Cu^{2+} , что указывает агломерацию частиц вокруг катионного центра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложена технология получения пектина из яблочного сырья, заключающаяся в использовании смеси

кислот. Полученный пектин был охарактеризован и использован для получения продукта, относящегося по структуре к типу микрогеля. Будут проведены дальнейшие исследования продукта для оценки его сорбционной активности для других металлов в условиях высокой концентрации пектиновых полисахаридов. Для уточнения физико-химической природы микрогеля необходимо дополнить работу в будущем исследованием его рН-зависимого набухания и изменения ζ -потенциала при повышении ионной силы раствора. Применение исследованного микрогеля для очистки воды имеет хорошие перспективы.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the project “Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained” (122122600056-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы/

1. Филиппова Г.Г., Смолич И.И. (2004). *Основы биохимии растений*. Минск: БГУ.
2. Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. (1999). *Биохимия растительного сырья*. М.: Колос.
3. Pelton R., Hoare T. (2011). *Microgels and Their Synthesis: An Introduction, in Microgel Suspensions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632992.ch1>.
4. Nayak S., Lyon L.A. (2005) Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7686–7708. <https://doi.org/10.1002/anie.200501321>.
5. Pooresmaeil M., Namazi H. (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. *Hydrogels based on natural polymers*, 411–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>.
6. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Iravani S., Varma R.S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>.
7. Kumar R., Sharma R.K., Singh A.P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
8. Yu Y.H., An L., Bae J.H., Heo J.W., Chen J., Jeong H., Kim Y.S. A (2021). Novel Biosorbent From Hardwood Cellulose Nanofibrils Grafted With Poly(m-Aminobenzene Sulfonate) for Adsorption of Cr(VI). *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 9, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.682070>.

9. Шелухина Н.П. (1988). Научные основы технологии пектина. Фрунзе: Илим.
10. Pilnik W., Rombouts F.M. (1985). Polysaccharides and food processing. *Carbohydrate research*, 142(1), 93–105. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90736-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90736-5)
11. Шелухина Н.П. Ашубаева З.Д., Аймухамедова Г.Б. (1970). *Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные*. Фрунзе: Илим.
12. Хатко З.Н. Титов С.А., Ашинова, А.А. Колодина Е.М. (2019). Влияние комбинирования пектиновых веществ на вязкость их водных растворов. *Вестник ВГУИТ*, 81(2), 133–138.
13. Павел А.Р. Пектиновые вещества в плодах яблони (2020). *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*, 7, 59–65.
14. White R.J., Budarin V.L., Clark J.H. (2010). Pectin-derived porous materials. *Chemistry*, 16(4), 1326–1335. <https://doi.org/10.1002/chem.200901879>
15. Маликова М.Х. Д.А. Рахимов, Э.А. Кристаллович (1993). Изучение пектинов диких яблок *Химия природных соединений*, 4, 355–357.
16. Fidalgo A. Ciriminna R., Carnaroglio D., Tamburino A, Cravotto G., Grillo G., Ilharco L.M., Pagliaro M. (2016). Eco-Friendly Extraction of Pectin and Essential Oils from Orange and Lemon Peels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2243–2251 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01716>.

References:

1. Filiptsova, G.G., & Smolich, I.I. (2004). *Fundamentals of plant biochemistry*. Minsk: BSU.
2. Shcherbakov, V.G., Lobanov, V.G., & Prudnikova, T.N. (1999). *Biochemistry of plant raw materials*. M.: Kolos.
3. Pelton, R., & Hoare, T. (2011). *Microgels and Their Synthesis: An Introduction, in Microgel Suspensions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632992.ch1>.
4. Nayak, S., & Lyon, L.A. (2005) Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7686–7708. <https://doi.org/10.1002/anie.200501321>.
5. Pooresmaeil, M., & Namazi, H. (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. *Hydrogels based on natural polymers*, 411–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>.
6. Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S., & Varma, R.S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>.
7. Kumar, R., Sharma, R.K., & Singh, A.P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
8. Yu, Y.H., An, L., Bae, J.H., Heo, J.W., Chen, J., Jeong, H., & Kim, Y.S. A (2021). Novel Biosorbent From Hardwood Cellulose Nanofibrils Grafted With Poly(m-Aminobenzene Sulfonate) for Adsorption of Cr(VI). *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.682070>.
9. Shelukhina, N.P. (1988). *Scientific basis of pectin technology*. Frunze: Ilim.
10. Pilnik, W., & Rombouts, F.M. (1985). Polysaccharides and food processing. *Carbohydrate research*, 142(1), 93–105. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90736-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90736-5)
11. Shelukhina, N.P. Ashubaeva, Z.D., & Aimukhamedova, G.B. (1970). *Pectin substances, some of their properties and derivatives*. Frunze: Ilim.
12. Khatko, Z.N. Titov, S.A., Ashinova, A.A. & Kolodina, E.M. (2019). The effect of combining pectin substances on the viscosity of their aqueous solutions. *VSUIT Bulletin*. 81(2). 133–138.
13. Pavel, A.R. Pectin substances in apple fruits (2020). *Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 7, 59–65.
14. White, R.J., Budarin, V.L., & Clark, J.H. (2010). Pectin-derived porous materials. *Chemistry*, 16(4), 1326–1335. <https://doi.org/10.1002/chem.200901879>

15. Malikova, M.Kh., Rakhimov, YES, & Kristallovich, E.A. (1993). Study of wild apple pectins. *Chemistry of natural compounds*, 4, 355–357.
16. Fidalgo, A. Ciriminna, R., Carnaroglio, D., Tamburino, A, Cravotto, G., Grillo, G., Ilharco, L.M., & Pagliaro, M. (2016). Eco-Friendly Extraction of Pectin and Essential Oils from Orange and Lemon Peels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2243–2251
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01716>.



УДК 544.723.2 + 547.724.1 + 663.05

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25006

Кожура граната как эффективный адсорбент для извлечения фурфурола из водных растворов

Г. О. Торосян¹✉, М. З. Петросян¹, А. М. Галоян¹, Н. Р. Оганесян¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Кафедра общей химии и химических технологий, Ереван, Армения, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию: 27.06.2023 г.; после доработки: 14.11.2023 г.; принята в печать: 14.11.2023 г.

Аннотация – Исследована адсорбция фурфурола из водных растворов на экологически чистом биосорбенте на основе высушенной и измельченной кожуры граната. Показано, что кожура граната, обработанная фосфорной кислотой (модифицированная), имеет в 2 раза более высокую адсорбционную способность по сравнению с не обработанной кожурой. В результате проведенных экспериментов установлено, что процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра. Использование кожуры граната дает минимизацию экономических и экологических рисков по сравнению с получением активированного угля из той же кожуры.

Ключевые слова: адсорбция, фурфурол, кожура граната, модифицированная кожура граната, изотермы Ленгмюра.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.723.2 + 547.724.1 + 663.05

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25006

Pomegranate peel as an effective adsorbent in the extraction of furfural from aqueous solutions

Gagik H. Torosyan¹✉, Marine Z. Petrosyan¹, Ashot M. Galoyan¹, and Nelli R. Hovhannisyan¹

¹National polytechnic university of Armenia, department of General chemistry & Chemical technology, Yerevan, Armenia, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received: June 27, 2023 Revised: November 14, 2023; Accepted: November 14, 2023

Abstract – The adsorption of furfural from aqueous solutions on an environmentally friendly biosorbent based on dried and crushed pomegranate peel was studied. It is shown that pomegranate peel treated with phosphoric acid (modified) has a 2 times higher adsorption capacity compared to untreated peel. As a result of the experiments, it was found that the adsorption process can be described by the Langmuir isotherm equation. Using pomegranate peel minimizes economic and environmental risks compared to producing activated carbon from the same peel.

Keywords: adsorption, furfural, pomegranate peel, modified pomegranate peel, Langmuir isotherms.

ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения являются одной из главных причин загрязнения почвы и грунтовых вод. Их присутствие в окружающей среде создает опасность здоровью населения [1, 2]. Ряд органических соединений невозможно извлекать из воды механическим путем или же биологической очисткой. Другие не удаляются флотацией, коагуляцией, отстаиванием – традиционными методами очистки сточных вод от примесей и загрязнителей.

Универсальным средством очистки сточных вод от органических загрязнителей в настоящее время остается адсорбция [3]. Адсорбционные методы широко применяются для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках при низкой концентрации этих загрязнителей в воде. Достоинством адсорбционного метода является высокая эффективность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ.

Поиск доступных и дешевых сорбентов на основе местного сырья является актуальным, поскольку зачастую промышленные организации не располагают достаточными финансовыми средствами для постоянного и оперативного решения экологических проблем.

Авторами данной работы проводятся исследования в области применения наиболее распространенных отходов сельскохозяйственной промышленности Армении в качестве адсорбентов для извлечения органических загрязнителей из водной среды [4–6].

В предлагаемой статье приведены результаты исследований по использованию кожуры граната (КГ) в разных формах для извлечения фурфурола из водных растворов.

Обзор литературы показывает, что имеется огромное количество исследований по изучению адсорбирующих материалов, полученных из сельскохозяйственных отходов таких культур как пшеница, кукурузная солома, оливковые косточки, багасса, миндальная скорлупа, косточки персика, винограда, вишни, абрикоса, шелуха арахиса, скорлупа орехов, подсолнечника, остатки хлопка, отходы перегонки оливкового масла, жмых сахарного тростника, рисовая шелуха, початки кукурузы, шелуха кукурузы, скорлупа фундука, скорлупа орехов pekan, солома риса, обезжиренная соя, зола чайных отходов и др. [7]. Преимущество таких сорбентов по сравнению с другими сорбентами в их низкой цене, практичности в эксплуатации, легкости контроля в процессе адсорбции. Адсорбенты из отходов сельхозпродуктов сравнительно легко перерабатываются с возможностью их дальнейшего использования в печах в качестве материала, обогащенного органическими соединениями.

Первоначально процесс очистки включает предварительную обработку сточных вод для удаления твердых частиц. После этого сточные воды подвергаются сорбционной очистке.

Гранат является одним из самых популярных фруктов в мире, благодаря приятному вкусу, высокой пищевой ценности, а также содержанию полезных для здоровья элементов. Гранат широко используется в пищевой индустрии для получения фруктовых соков, в том числе чисто гранатового. Фрукт состоит из съедобной части, семян и кожуры. КГ составляет 30–35% от общей массы граната [4, 5]. Основным источником КГ являются отходы производства гранатового сока. В КГ содержатся дубильные вещества (до 30%), благодаря чему она широко используется в народной медицине.

В первых исследованиях по использованию КГ в качестве адсорбента изучена ее способность поглощать ионы металлов из водной среды. В последнее время на эту тему опубликовано большое количество как исследовательских, так и обзорных статей [8–11]. Так, например, в работе [12] приведены результаты исследований по использованию наночастиц, полученных из кожуры граната, в качестве адсорбента для удаления из водного раствора синтетического анилинового красителя (бриллиантовый зеленый).

Настоящая статья это продолжение наших исследований по удалению фурфурола из водных растворов с применением для этой цели цеолитов [13].

Целью настоящей работы является исследование возможности и эффективности извлечения фурфурола из водных растворов адсорбентами на основе не модифицированной КГ и КГ, модифицированной обработкой фосфорной кислотой (МКГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активированные угли производятся пиролизом углеродистых материалов растительного происхождения с последующей активацией полученных из них углей. Этот путь известен как «термическая активация» и включает две стадии термической обработки. Альтернативный путь обозначается как «химическая активация» и состоит из одной стадии термической обработки, включающую как реакции разложения, так и процесс активации. В течение многих десятилетий в качестве активатора использовался хлорид цинка, но в последнее время его заменили на фосфорную кислоту.

Применение фосфорной кислоты для получения активированного угля из сельскохозяйственных отходов известно достаточно хорошо. Поэтому вышеупомянутая кислота выбрана нами в качестве активатора КГ. Авторами работы [14] сообщалось, что фосфорная кислота является особенно предпочтительным модифицирующим агентом среди минеральных и органических кислот поскольку приводит к значительно более высокому выходу углерода (35 – 50%), а большая часть пропитки может быть извлечена путем многоступенчатой экстракции. Методика, приведенная в этой работе, была адаптирована для наших исследований.

Приготовление сорбентов из гранатовой кожуры. КГ сначала высушивалась для предварительного удаления воды в печи при температуре 70°C в течение 2-3 дней, затем измельчалась в шаровой мельнице до размера частиц от 0,01 – 0,5 мм. Одна часть высушенной и измельченной кожуры КГ была оставлена как есть. Вторая часть выдерживалась в течение 24 часов в

растворе фосфорной кислоты (30% мас., соотношение 1:1), а затем высушивалась в печи при 100°C. В результате такой обработки (активации) за счет образования активированного угля происходило значительное увеличение удельной площади поверхности МКГ, значения которой колебались в интервале от 105,0 до 240 м²/г. Химический состав кожуры граната показал, что основными составляющими являются углерод (45 – 48%), водород (5 – 7%), а также кислород.

Таким образом, были получены два вида сорбентов на основе высушенной и измельченной кожуры КГ и на основе МКГ.

Определение остаточных количеств фурфурола. Остаточные количества фурфурола определялись методами ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрии в области 290–295 нм, а также высокоэффективным жидкостным хроматографом (ВЭЖХ). Исследования ВЭЖХ проводились (система Water 486-detector, Water 600S-controller, Water 626-Pump) на колонке 250x4 мм, заполненной микросферическими силикагелевыми сорбентами, с С18-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы- 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было установлено, что обычная КГ и МКГ могут быть использованы для удаления фенола из водных растворов [5, 6].

В ходе исследований показано, что МКГ имеет адсорбционную активность выше примерно в два раза, чем КГ.

Аналогичный результат получен авторами и в данном исследовании для процесса адсорбции фурфурола из водных растворов (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что МКГ в случае адсорбции фурфурола также имеет в два раза бóльшую адсорбционную активность.

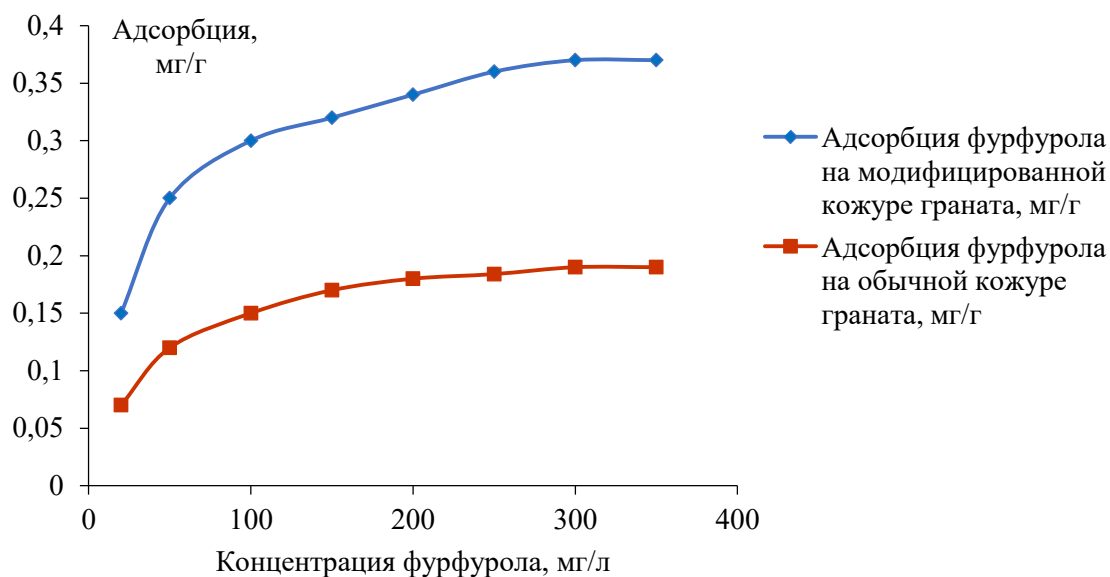


Рис. 1. Изотерма адсорбции фурфурола. Условия эксперимента: масса адсорбентов 1 г, температура 18°C, и pH=7,0.

Fig. 1. Furfural adsorption isotherm. Experimental conditions: mass of adsorbents 1 g, temperature 18°C, and pH=7,0.

На рисунке 2 представлены сравнительные данные по адсорбции фурфурола на сорбентах на основе активированных и не активированных косточек персиков и абрикосов [4] и КГ и МКГ. Из рисунка видно, что наибольшей сорбционной активностью обладает МКГ. Активность сорбента на основе МКГ сравнима с поглощающей способностью промышленного сорбента Carbosorb – АВ, для которого она составляет 0,36 мг/г. [15].

В нашей работе [6] было показано, что в ИК-спектре углерода, полученного активацией КГ фосфорной кислотой, полоса в области 1300-900 см^{-1} относится к фосфороксисодержащим функциональным группам.

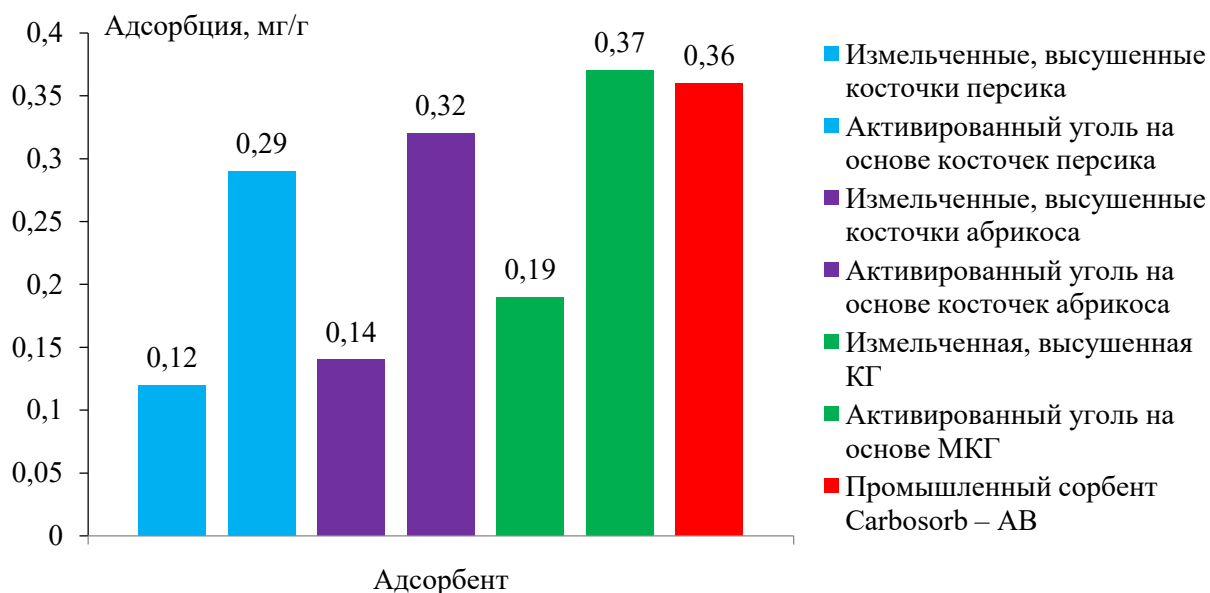


Рис. 2. Адсорбция фурфурола на сорбентах на основе активированных и не активированных косточек персиков и абрикосов и КГ и МКГ.

Fig. 2. Adsorption of furfural on sorbents based on activated and non-activated peach seeds, apricot seeds and pomegranate peel.

Механизм адсорбции фурфурола из водных растворов

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств адсорбента является изотерма адсорбции, определяющая зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбата в равновесных условиях.

Адсорбцию жидкостей на твердых адсорбентах можно описать уравнением Гиббса, используемым для расчета величины адсорбции на поверхности жидкостей [16]. Однако в силу сложности определения поверхностного натяжения твердых тел чаще используются эмпирические уравнения, полученные опытным путем, такие как уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Следует отметить, что уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра достаточно хорошо описывают процесс адсорбции при малых и больших концентрациях адсорбентов, а для уравнений Фрейндлиха при средних концентрациях органических веществ в растворе [3, 16].

Рассмотрение экспериментальных и теоретических фактов по адсорбции фурфурола из водных растворов при малых концентрациях на

модифицированной коже граната показало, что в этом случае процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра [3, 16].

Известно, что уравнение Ленгмюра применимо только для частного случая адсорбции, когда адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента мономолекулярным слоем. Такое расположение адсорбата на адсорбенте следует ожидать при его низких концентрациях.

Согласно рисунку 3 экспериментальные данные согласуются с теоретическими. Это говорит о применимости теории Ленгмюра для описания сорбции фурфурола на КГ и МКГ.

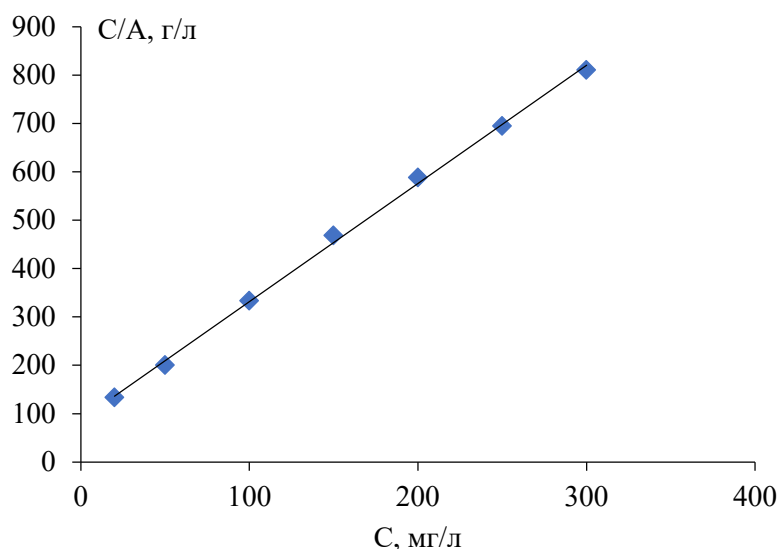


Рис. 3. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции фурфурола на МКГ.

Fig.3. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of furfural on a modified pomegranate peel.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по адсорбции фурфурола при малых концентрациях из водных растворов на КГ и МКГ получены следующие результаты:

1. Обработка КГ фосфорной кислотой приводит к увеличению ее адсорбционной активности в два раза.
2. Установлено, что процесс адсорбции фурфурола описывается моделью мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Таким образом, кожура граната представляет собой экологически чистый биосорбент с адсорбционной активностью по отношению к органическим загрязнителям, эффективность которого можно повысить обработкой фосфорной кислотой. Использование кожуры граната предполагает минимизацию экологических рисков.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Makowska, M., Sowinska, A. (2020). Characteristics of organic pollutants in wastewater from individual treatment systems, *Desalination and Water Treatment*, 206, 22–26. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26158>.
2. Jain, M., Khan, S.A., Sharma, K., Jadhao, P.R., Pant, K.K., Blaskovich, M.A.T. (2022). Current perspective of innovative strategies for bioremediation of organic pollutants from wastewater, *Bioresource technology*, 344, 126305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126305>.
3. Берёзкин В.И. (2013). *Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов*. СПб.: Виктория плюс.409с.
4. Torosyan, G.H., Ghazi Aidan, Hovhannisyan, D.N. (2010). Lignocellulosics: convenient sorbents for wastewater treatment from phenol and furfural. *Food and Environment Safety Journal*, 9(4). Available at: <http://fens.usv.ro/index.php/FENS/article/view/437/435>. (accessed 07.11.2023).
5. Торосян Г.О., Унанян А.Р., Петросян М.З. (2019). Извлечение фенола из водных растворов модифицированной гранатовой кожурой. *Вестник, ННПА, Химические и природоохранные технологии*, 2, 662–667.
6. Torosyan, G.H., Davtyan, V.A., Petrosyan, M.Z. (2023). Treatment of phenol from aqueous solutions by untreated and modified pomegranate peel. *Annals of Reviews and Research*, 8(2): 555735, 001-005. <https://doi.org/10.19080/ARR.2023.08.555735>.
7. Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J. (2018). Utilization of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review. *Chemosphere*, 211, 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
8. Boutaleb, Y., Zerdoum, R., Bensid, N.; Abumousa, R.A.; Hattab; Z.; Bououdina, M. (2022). Adsorption of Cr(VI) by Mesoporous Pomegranate Peel Biowaste from Synthetic Wastewater under Dynamic Mode. *Water*, 14, 3885. <https://doi.org/10.3390/w14233885>.
9. Noli, F., Avgerinou, A., Kapashi, E., Kapnisti, M. (2021). Uranium and Thorium Retention onto Sorbents from Raw and Modified Pomegranate Peel. *Water, Air, Soil Pollut*, 232, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05384-w>.
10. Kenessova, A.K., Seilkhanova, G.A., Rakhym, A.B., Mastai, Y. (2020). Composite Materials Based on Orange and Pomegranate Peels for Cu (II) and Zn (II) Ions Extraction. *Int. J. Biol. Chem.*, 13, 154–160. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2020.v13.i1.16>.
11. Seliem, M.K., Mobarak, M., Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Halfaya, R.A., Gomaa, H.K., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D.A., Lima, E.C., Bonilla-Petriciolet, A. A. (2020). Novel Multifunctional Adsorbent of Pomegranate Peel Extract and Activated Anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) Uptake from Solutions: Experiments and Theoretical Treatment. *J. Mol. Liq.*, 311, 113169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113169>.
12. Aboeleneen, M.M. (2023). Preparation and characterization of low cost nano-particle material using pomegranate peels for briiant green removal. *Inter Journal of Phytoremediation*, 25(1), 36–46, <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2056133>.
13. Торосян Г.О., Акопян А.А., Авакян Н.А. (2023). Извлечение фурфурола из водных растворов цеолитами. *Химическая безопасность*, 7(1), 93–102. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24007>.
14. Girgis, B.S., Attia, A.A., Fathy, N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, *Colloid Surface A. Physicochemical Eng. Aspect*, 299, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024>.
15. Ghazi Aidan (2012) Agricultural wastes and activated carbon drom them for furfural removal from water solutions. *Life science journal* 9(3). [http:// www.lifesciencesite.com](http://www.lifesciencesite.com).
16. Парфит Г., Рочестер К.М. (1986). *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*. М.: Мир.

References:

1. Makowska, M., & Sowinska, A. (2020). Characteristics of organic pollutants in wastewater from individual treatment systems, *Desalination and Water Treatment*, 206, 22–26. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26158>.
2. Jain, M., Khan, S.A., Sharma, K., Jadhao, P.R., Pant, K.K., & Blaskovich, M.AT. (2022). Current perspective of innovative strategies for bioremediation of organic pollutants from wastewater, *Bioresource technology*, 344, 126305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126305>.
3. Berezkin, V.I. (2013). *Introduction to physical adsorption and technology of carbon adsorbents*. St. Petersburg: Victoria Plus. (in Russ.).
4. Torosyan, G.H., Ghazi Aidan, & Hovhannisyan, D.N. (2010). Lignocellulosics: convenient sorbents for wastewater treatment from phenol and furfural. *Jurnal of Food and Environment Safety of the Suceava University – Food Engineering*, IX (4), 131–138. Available at: <http://fens.usv.ro/index.php/FENS/article/view/437/435>. (accessed 07.11.2023)
5. Torosyan, G.H., Hunanyan A.R., & Petrosyan, M.Z. (2019). Extraction of phenol from aqueous solutions by modified pomegranate peel. *NPUA, Bulletin Collection of Scientific papers*, 2, 662–667. (in Russ.).
6. Torosyan, G.H., Davtyan, V.A., & Petrosyan, M.Z. (2023). Treatment of phenol from aqueous solutions by untreated and modified pomegranate peel. *Annals of Reviews and Research*, 8(2), 555735, 001-005. <https://doi.org/10.19080/ARR.2023.08.555735>.
7. Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., & Xu, J. (2018). Utilizations of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review. *Chemosphere*, 211, 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
8. Boutaleb, Y., Zerdoum, R., Bensid, N.; Abumousa, R.A.; Hattab; Z.; & Bououdina, M. (2022). Adsorption of Cr (VI) by Mesoporous Pomegranate Peel Biowaste from Synthetic Wastewater under Dynamic Mode. *Water*, 14, 3885. <https://doi.org/10.3390/w14233885>.
9. Noli, F., Avgerinou, A., Kapashi, E., & Kapnisti, M. (2021). Uranium and Thorium Retention onto Sorbents from Raw and Modified Pomegranate Peel. *Water, Air, Soil Pollut*, 232, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05384-w>.
10. Kenessova, A.K., Seilkhanova, G.A., Rakhym, A.B., & Mastai, Y. (2020). Composite Materials Based on Orange and Pomegranate Peels for Cu (II) and Zn (II) Ions Extraction. *Int. J. Biol. Chem.*, 13, 154–160. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2020.v13.i1.16>
11. Seliem, M.K., Mobarak, M., Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Halfaya, R.A., Gomaa, H.K., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D.A., Lima, E.C., & Bonilla-Petriciolet, A. A. (2020). Novel Multifunctional Adsorbent of Pomegranate Peel Extract and Activated Anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) Uptake from Solutions: Experiments and Theoretical Treatment. *J. Mol. Liq.*, 311, 113169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113169>.
12. Aboeleneen, M.M. (2023). Preparation and characterization of low cost nano-particle material using pomegranate peels for briiant green removal. *Inter Journal of Phytoremediation*, 25(1), 36–46, <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2056133>.
13. Torosyan, G.H., Hakopyan, H.A., & Avakyan, N.A. (2023). Extraction of furfural from aqueous solutions with zeolites, *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science* 7(1), 93–102. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24007>. (in Russ.).
14. Girgis, B.S., Attia, A.A., & Fathy, N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, *Colloid Surface A. Physicochem Eng. Aspect*, 299, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024>.
15. Ghazi Aidan (2012) Agricultural wastes and activated carbon drom them for furfural removal from water solutions. *Life science journal* 9(3). <http://www.lifesciensi.com>.
16. Parfitt G., & Rochester K.M. (1986). Adsorption from solutions on solid surfaces. M.: Mir



Переработка отходов биомассы и пластиков методом их совместного пиролиза. Обзор

Н. Ю. Ковалева 

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

Поступила в редакцию: 30.09.2023 г.; после доработки: 23.11.2023 г.; принята в печать: 27.11.2023 г.

Аннотация – Рост количества отходов производства и потребления оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Для решения проблем утилизации этих отходов рассматривается применение модернизированного способа термохимической конверсии – совместный пиролиз отходов биомассы и пластиков. С экономической точки зрения сопиролиз оказался многообещающим вариантом технологии переработки биомассы для производства пиролизного масла (биомасло). В обзоре обсуждаются преимущества процесса совместного пиролиза, выходы продуктов, механизмы пиролиза биомассы с пластиками и синергетические эффекты между ними, влияние основных рабочих параметров, наиболее важные из которых это соотношение компонентов в исходном сырье и температура процесса. Представлены примеры исследований, проведенных на пилотных установках. Показано, что сопиролиз биомассы с отходами пластмассы более выгоден, чем обычный пиролиз биомассы. Это простое и эффективное решение для получения ценных углеводородных продуктов и достижения эффективного управления отходами. Приведен ряд важных формул для предварительной оценки возможности и эффективности процесса сопиролиза.

Ключевые слова: пиролиз, совместный пиролиз, отходы биомассы, пластиковые отходы, биомасло, пиролизное масло, теплотворная способность, синергетический эффект, катализаторы, параметры сопиролиза.

Utilization and biodegradation of wastes

Processing of biomass and plastics waste by their copyrolysis – a review

Natalia Yu. Kovaleva

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Received: September 30, 2023; Revised: November 23, 2023; Accepted: November 28, 2023

Abstract – The increase in the amount of production and consumption waste has a negative impact on the environment. To solve the problems of recycling this waste, the use of a modernized thermochemical conversion method is being considered – copyrolysis of biomass waste and plastics. From an economic point of view, co-pyrolysis has proven to be a promising biomass processing technology option for the production of pyrolysis oil (bio-oil). The advantages of the co-pyrolysis process, product yields, mechanisms of pyrolysis of biomass with plastics and synergistic effects between them, the influence of key operating parameters, especially the ratio of components in the feedstock and process temperature are discussed. Examples of studies performed on pilot plants are presented. Co-pyrolysis of biomass with plastic waste has been shown to be more beneficial than conventional pyrolysis of biomass. It is a simple and effective solution for obtaining valuable hydrocarbon products and achieving effective waste management. A number of important formulas are given for a preliminary assessment of the possibility and efficiency of the copyrolysis process.

Keywords: pyrolysis, co-pyrolysis, biomass waste, plastic waste, bio-oil, pyrolysis oil, calorific value, synergistic effect, catalysts, co-pyrolysis parameters.

ВВЕДЕНИЕ

По мере формирования общества потребления и развития мегаполисов, а также увеличения численности населения, происходит дальнейшее наращивание массы отходов, что становится одной из наиболее актуальных проблем для окружающей среды и общества.

Ежегодно в России образуется 47–55 млн т твердых коммунальных (бытовых) отходов (ТКО). В 2018 году количество образовавшегося ТКО на душу населения составило 490 кг в год. [1].

В Российской Федерации (РФ) количество ТКО ежегодно растет и будет продолжать увеличиваться по мере повышения уровня жизни населения (рис. 1, кр.1) [1]. Основным для Российской Федерации способом обращения с ТКО является захоронение на полигонах, что, по-видимому, связано с наличием земли под их размещение. Помимо поглощения больших земельных ресурсов, свалки загрязняют атмосферу, верхний слой почвы, подземные воды и недра, оказывая негативное воздействие на дикуую природу, здоровье и качество жизни людей в районах, прилегающих к свалкам. А поскольку комплексной системы сбора и переработки отходов, содержащих токсичные компоненты, в России не существует, увеличивается загрязнение окружающей среды опасными веществами [2, 3].

По данным Росприроднадзора [1] в 2018 году 87% от вывезенного ТКО было захоронено (рис.1, кр. 2), а в 2021 году этот показатель снизился до 68%. Соответственно увеличилась доля обработанных и обезвреженных ТКО с 12% в 2018 году до 41% в 2021 (рис.1, кр. 3) [4].

В тоже время в странах ЕС-27 (27 – число входящих в ЕС стран) доля захоронений ТКО на полигонах снизилась с 24% в 2017 году до 18% в 2020 году. В соответствии с Директивой ЕС о полигонах, страны ЕС должны сократить количество ТКО, отправляемых на полигоны, до 10% или менее от общего количества образующихся муниципальных отходов к 2035 году. [5].

На рисунке 2 представлена динамика захоронения всех видов отходов в РФ за 2012 – 2021 гг. [6] Из рисунка видно, что за период 2012 – 2021 гг. общая

масса захороненных отходов увеличилась на 17,9%, при снижении до 354,6 млн т в период 2013 – 2015 гг. Данные 2021 г. указывают на восстановление тенденции к увеличению объема захороненных отходов после его снижения в 2020 г.



Рис. 1. Динамика вывоза образованного ТКО в Российской Федерации: 1 – всего вывезено (*добавлено из [6]), 2 – на объекты захоронения, 3 – на обработку и обезвреживание.

Fig.1. Dynamics of MSW removal in the Russian Federation, 2010–2018: 1 – total exported (*added from [6]), 2 – to disposal sites, 3 – for processing and neutralization

Не только захоронения на свалках создают проблемы для окружающей среды и здоровья, но и переработка ТКО путем сжигания. В настоящее время сжигание можно определить, как основную используемую технологию. Однако сжигание отходов имеет низкую эффективность преобразования энергии. КПД преобразования тепловой энергии в электрическую на существующих мусоросжигательных заводах пока находится в диапазоне от 22% до 28% [7]. Кроме того, из-за образующихся в процессе сжигания супертоксикантов, таких как диоксин и фураны, должна быть предусмотрена система тщательной очистки дымовых газов, а остатки от очистки дымовых газов и зола, которые также могут загрязнять окружающую среду, должны быть утилизированы на контролируемых и хорошо управляемых полигонах для предотвращения загрязнения грунтовых и поверхностных вод [8].

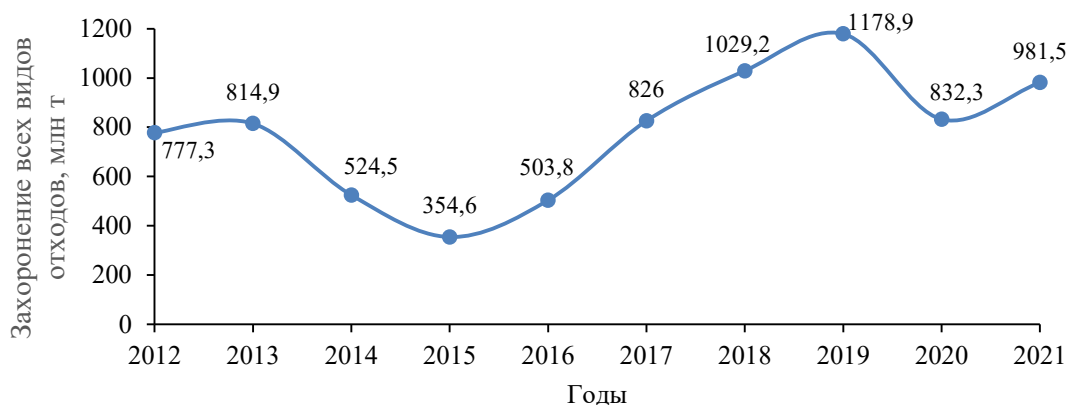


Рис. 2. Динамика захоронения всех видов отходов в РФ, 2012 – 2021 гг.

Fig.2. Dynamics of disposal of all types of waste in the Russian Federation, 2012–2021

Для снижения нагрузки на окружающую среду, возникающую при сжигании отходов Еврокомиссией в 2017 г. был подготовлен ряд мер [9], в частности:

- введение или повышение налогов на сжигание, особенно для процессов с низким коэффициентом извлечения энергии, при одновременном обеспечении более высоких налогов на захоронения отходов на полигонах;
- поэтапный отказ от схем поддержки сжигания отходов и, при необходимости, перенаправление поддержки на процессы более высокого ранга в иерархии отходов;
- введение моратория на новые объекты и вывод из эксплуатации старых и менее эффективных.

Таким образом, согласно решению Еврокомиссии страны ЕС готовятся к постепенной замене сжигания мусора на более эффективные и безопасные технологии.

В ответ на выше перечисленные экологические проблемы возникла потребность в технологиях, способных преобразовать такие отходы как ТКО, промышленные отходы, отходы биомассы, осадки сточных вод, пластики, использованные шины и т. д. в ценные химические продукты.

Согласно многочисленным исследованиям [10–14], одной из наиболее перспективных технологий для этих целей является пиролиз. Преимущество пиролиза по сравнению с непосредственным сжиганием отходов заключается в его эффективности с точки зрения значительного снижения нагрузки на окружающую среду [15, 16]. С помощью пиролиза можно перерабатывать составляющие отходов, трудно поддающиеся утилизации, такие, как автопокрышки, пластмасса, отработанные масла, отстойные вещества [17, 18]. После пиролиза не остается биологически активных веществ, поэтому подземное складирование пиролизных отходов не наносит вреда природной среде. Образующаяся зола имеет высокую плотность, что резко уменьшает объем отходов, подвергающийся подземному складированию. В целом процесс требует меньших капитальных вложений [19], а также имеет замкнутый цикл процесса переработки, высокие выходы образования газообразных и жидких продуктов, хорошую управляемость и масштабируемость, что делает его наиболее эффективным процессом [15].

Таким образом, среди термохимических способов пиролиз является наиболее рентабельным и осуществимым методом преобразования биомассы в жидкое топливо.

Основными продуктами процесса пиролиза являются уголь, пиролизное масло и синтез-газ. В данном процессе горючая составляющая значительно превышает по содержанию негорючую. Выход и состав полученных продуктов существенно зависят от качественного состава сырья: так, например, в отличие от отходов из пластика, при пиролизе биомассы образуются газ и пиролизное масло (биомасло), насыщенные влагой. В связи с этим полученное биомасло не может быть непосредственно использовано в качестве транспортного топлива из-за высокого содержания в нем воды и кислорода, его высокой вязкости и коррозионной активности [20, 21].

В настоящее время с целью улучшения качества биомасла был предложен совместный пиролиз (сопиролиз) пластиковых отходов и биомассы. В результате такого сопиролиза происходит не только увеличение выхода ароматических соединений, которые являются эффективной топливной добавкой и сырьем для синтеза полимеров, но и увеличение общего срока службы применяемых катализаторов [22–24]. Кроме того, применение технологии сопиролиза для утилизации смешанных отходов будет способствовать сокращению количества полигонов для их захоронения, что положительно скажется на экологической обстановке.

Сопиролиз пластика с биомассой позволяет модифицировать состав твердых, жидких и газообразных продуктов и адаптировать его в качестве жидкого топлива. А также может способствовать снижению производственных затрат, расширению возможностей утилизации отходов и снижению воздействия на окружающую среду. Наиболее подходящими пластиками для совместного пиролиза с биомассой являются полиэтилен, полипропилен и полистирол. Свойства этих пластиков подробно изложены в [15].

В нашей предыдущей работе [25] были подробно рассмотрены вопросы утилизации пластиковых отходов путем их пиролиза. В статье представлены сведения о видах пиролиза, механизме разложения полимерных материалов в процессе пиролиза, образующихся продуктах, их составе и характеристиках, а также о наиболее часто используемых катализаторах. Приводится сравнительный анализ термического и каталитического видов пиролиза. Обсуждаются последние тенденции в получении топлива в процессе пиролиза пластиковых отходов и модификации используемых катализаторов. Поэтому в предлагаемом обзоре основное внимание уделено особенностям процесса пиролиза биомассы и ее совместному пиролизу с пластиковыми отходами.

Основной целью обзора является оценка перспективы использования метода сопиролиза для переработки отходов биомассы и пластиков в ценные углеводородные продукты.

В работе освещаются и анализируются последние достижения в области применения совместного пиролиза отходов биомассы и пластиков, а также приводится подборка ряда наиболее важных уравнений для предварительной оценки возможности и эффективности процесса сопиролиза. К ним относятся следующие формулы по определению:

- степени синергизма компонентов пиролиза,
- теплотворной способности всех категорий твердых углеродсодержащих материалов только по данным ТГА,
- теплотворной способности различного химического состава биомассы по данным ее элементного состава,
- эффективного соотношения водорода и углерода (H/C_{eff}), которое является важным параметром для производства ароматических углеводородов.
- кажущейся энергии активации реакции разложения компонентов сырья в процессе сопиролиза.

В обзоре также представлена краткая информация о закономерностях синергетического эффекта и о роли различных катализаторов в повышении

выхода и качества образующегося продукта. Сравниваются характеристики, преимущества, недостатки и эффективность используемых в процессе сопиролиза катализаторов в улучшении качества биомасла, приведены примеры исследований, проведенных на пилотных установках. Также рассмотрены потенциальные проблемы и будущее развитие метода совместного пиролиза отходов биомассы и пластиков.

ИСТОЧНИКИ, СОСТАВ И СТРУКТУРА БИОМАССЫ

Ежегодно во всем мире производится около 220 миллиардов тонн лигноцеллюлозной биомассы, включая ТКО, что делает биомассу крупнейшим в мире возобновляемым источником ценных нефтеподобных топливных продуктов. [26].

Источники биомассы. Биомасса – это любые органические вещества растительного или животного происхождения, которые подлежат биодegradации и в основном содержат углерод, водород, а также кислород, азот и серу. К биомассе относятся растительное сырье, торф, отходы древесины, отходы бумаги, отходы производства и использования натуральных волокон и тканей, опилки, солома, пищевые отходы, отходы животноводства, водоросли и отходы их переработки и т.д.

Источниками биомассы являются:

- Твердые коммунальные отходы.
- Отходы перерабатывающих производств.
- Отходы сельскохозяйственной промышленности.
- Отходы пищевой промышленности.
- Отходы лесного хозяйства и рыболовства и т.п.

Твердые коммунальные отходы. ТКО составляют около 30–35% от общего объема пластиковых отходов в промышленно развитых странах [27]. В настоящее время традиционные методы переработки ТКО, в том числе сжигание и захоронение, представляют серьезную угрозу окружающей среде из-за загрязнения водных ресурсов, загрязнения воздуха и нанесения ущерба морским экосистемам и наземным средам обитания [28].

ТКО являются наиболее сложным для переработки видом отходов из-за своего многокомпонентного и переменного состава.

В состав биомассы, входящей в ТКО, входят пищевые отходы, бумага, картон, дерево, текстиль и кожа. В ТКО также присутствуют пластики, металлы и стекло. Соотношение этих компонентов в ТКО не является постоянным и зависит от многих факторов, таких как образ жизни населения, климат и др.

На рисунке 3 представлены данные по количеству образующегося в мире ТКО в зависимости от уровня валового национального дохода (ВНД) [29]. Из рисунка видно, что чем выше значение ВНД, тем количество ТКО, образующегося на человека в год больше. Для стран с низким уровнем дохода этот показатель в 3,5 раза ниже, чем для стран с высоким ВНД.

На рисунке 4 приведены данные по составу ТКО в зависимости от уровня валового национального дохода [29]. Обращает на себя внимание снижение более чем в два раза, содержания в ТКО органики для стран с высоким ВНД. В

то же время для стран с низким ВНД содержание в ТКО бумаги в 6 раз, металла и стекла в 2 раза ниже, чем для стран с высоким ВНД.

На изменение состава ТКО влияют многие факторы, такие как климат, модели потребления, развитость инфраструктуры сбора и переработки отходов, а также наличие систем учета.

Анализ состава ТКО показывает, что наибольшую часть ТКО составляют органические материалы около 83% от общего объема отходов [30].

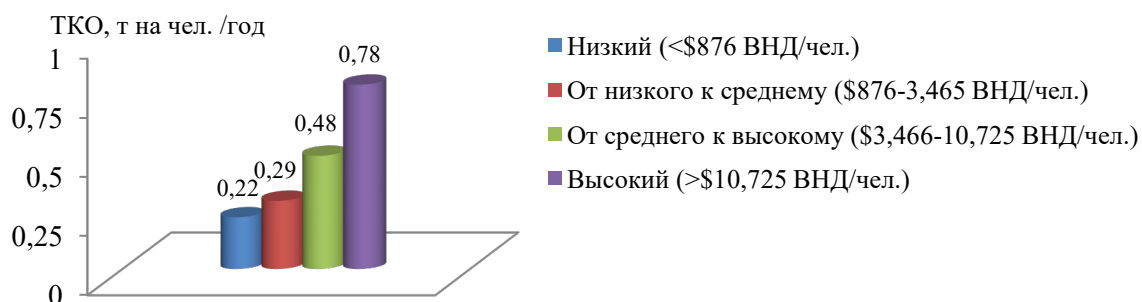


Рис. 3. Количество образующегося ТКО т на чел./год в зависимости от уровня дохода страны.

Fig. 3. The amount of generated MSW, tons per person/year, depending on the country's income level.

На рисунке 5 приведены сравнительные данные по составу ТКО в разных странах России [4], США [30], Тайване [31]. Из рисунка видно, что состав ТКО в этих странах колеблется в довольно широких пределах: макулатура (27,4 – 38,8%), пищевые отходы (23,2 – 28%), пластик (7 – 19,6%), текстиль, кожа, резина (5 – 8,7%), стекло (4,4 – 6,9%), металлы (3,7 – 8,9%), дерево 0 – 6,9%.

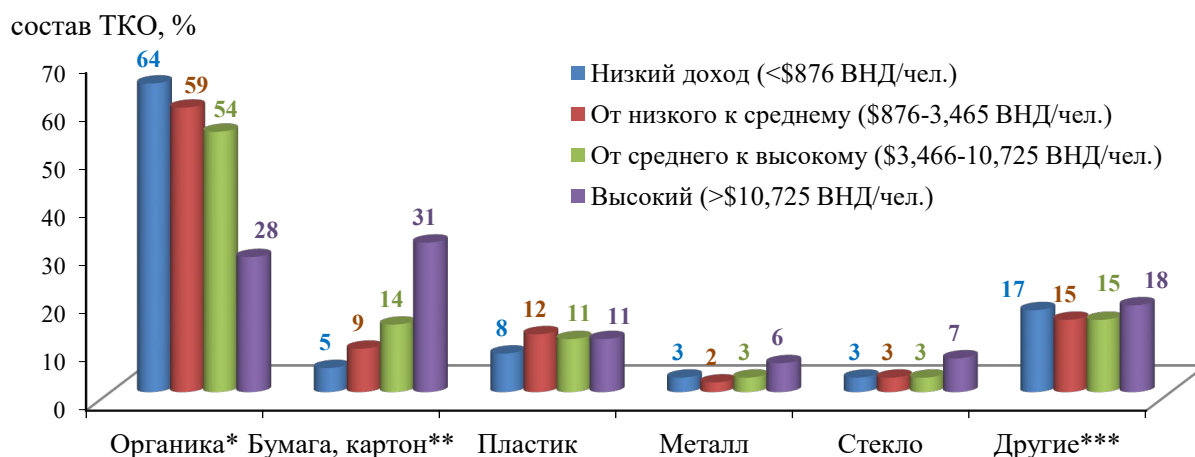


Рис. 4. Изменения в составе ТКО в странах мира в зависимости от уровня валового национального дохода на душу населения (ВНД). *Пищевые отходы, дворовые (листья, трава, кустарники) отходы, древесина, технологические отходы. **Бумага не загрязненная пищевыми остатками. ***Текстиль, кожа, резина, мультиламинаты, электронные отходы, бытовая техника, зола, другие инертные материалы.

Fig. 4. Change in the composition of waste relative to personal income levels. *Food waste, yard waste (leaves, grass, shrubs), wood, process waste. **Paper not contaminated with food residues. ***Textiles, leather, rubber, multi-laminates, electronic waste, household appliances, ash, other inert materials.

Одной из важнейших характеристик биомассы, в том числе и ТКО, является влажность. В случае ТКО уровень влажности во многом зависит от наличия их качественной сортировки населением. Так в США и Европе, где хорошо отлажена сортировка бытовых отходов населением, влажность ТКО на 10–30% меньше, чем в Китае [31], где сортировка практически отсутствует. В России внедрение такой предварительной сортировки еще только начинается, поэтому ТБО имеет повышенную влажность, а высокое содержание влаги снижает теплотворную способность получаемого пиролизом биомасла [31].

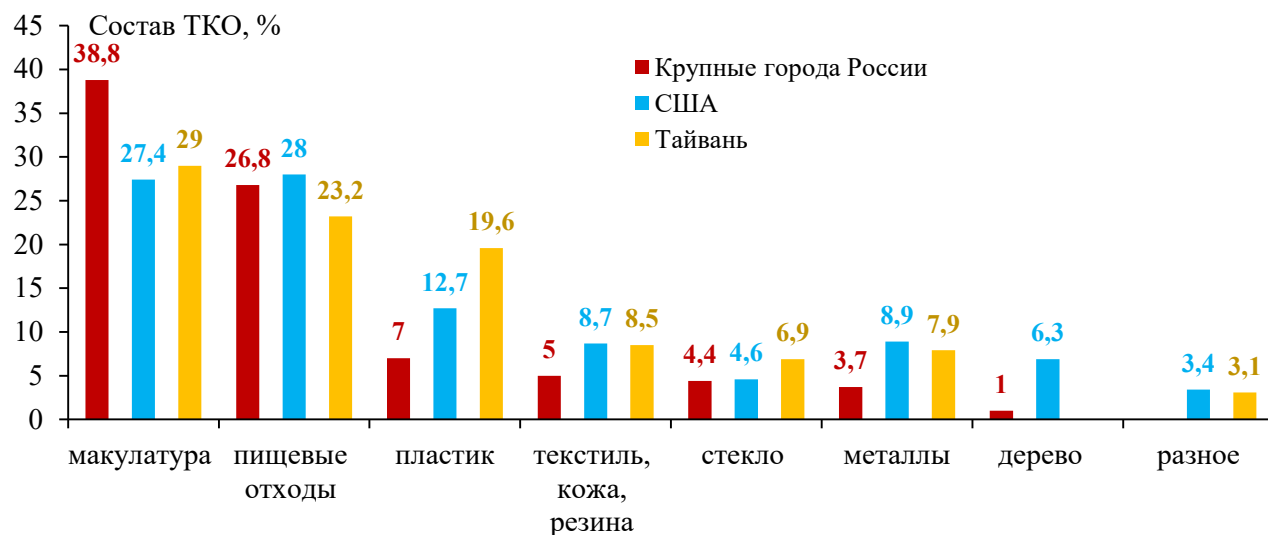


Рис. 5. Состав ТКО в России, Тайване, США.

Fig. 5. Composition of MSW in Russia , Taiwan , USA.

Таким образом, сложный и переменный состав ТКО даже в пределах одного вида значительно усложняет поиск комплексного и эффективного метода переработки ТКО.

Биомасса может быть разделена на биомассу первого, второго и третьего поколения.

Биомасса первого поколения включает крахмалы (например, зерновые и картофель) и углеводы (например, сахарный тростник и сахарная свекла), т.е. пищевые ресурсы. [32].

Биомасса второго поколения включает отходы сельскохозяйственной промышленности, такие как травы, древесину, опилки, солому, рисовую шелуху, скорлупу орехов и т.д., которые не используются в пищу и представляют собой, в основном, лигноцеллюлозную биомассу [33, 34]. Таким образом, биомасса второго поколения привлекает к себе внимание как альтернатива использованию пищевых ресурсов.

Биомасса третьего поколения в основном включает водоросли, содержащие липиды и практически не содержащие лигнин, и используется в качестве биотоплива [35]. Благодаря своей способности к фотосинтезу, быстрому росту и пригодности для крупномасштабного искусственного выращивания [36] водоросли стали перспективным источником биомассы третьего поколения для производства биотоплива и имеет высокий потенциал для замены нефтяных топливных ресурсов [37]. В данном обзоре

рассматривается в основном утилизация отходов лигноцеллюлозной биомассы, частью которой являются и ТКО.

Лигноцеллюлозная биомасса. Фундаментальное понимание характеристик лигноцеллюлозной биомассы необходимо для понимания механизмов каталитического сопирилиза. В этом разделе обобщаются свойства лигноцеллюлозной биомассы.

Лигноцеллюлозная биомасса включает гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Целлюлоза присутствует в кристаллической форме за счет β -(1,4)-гликозидных связей, ван-дер-ваальсовых и водородных связей [38]. Гемицеллюлоза состоит из различных моносахаридов (например, ксилоза, манноза, галактоза, глюкоза и арабиноза), которые легко гидролизуются. Лигнин представляет собой сложную структуру фенольных полимеров, которые можно использовать в качестве сырья для производства ароматических химикатов, благодаря наличию полициклической ароматической структуры [39]. На рисунке 6 представлены структурные формулы лигноцеллюлозного материала.

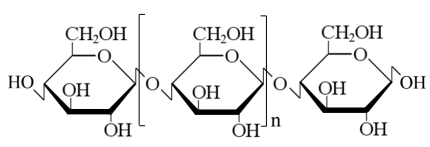
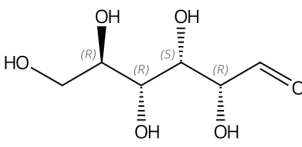
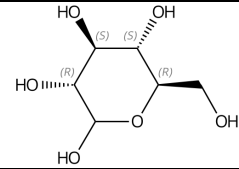
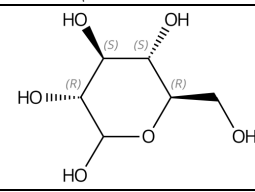
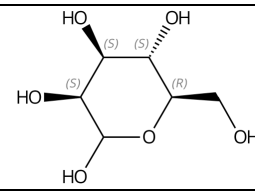
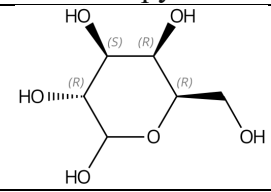
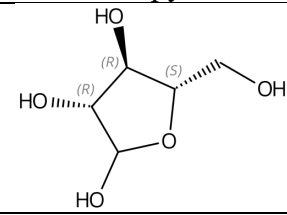
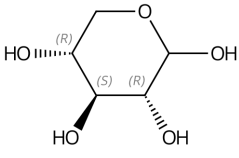
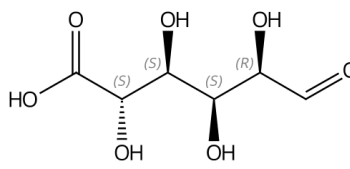
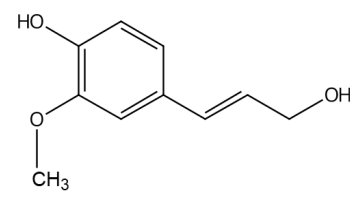
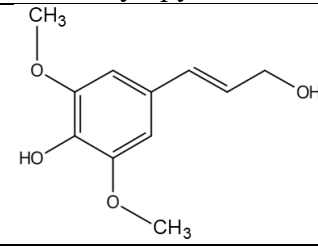
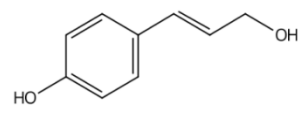
A			
	Целлюлоза	D-Glucose	D-Glucopyranose
B			
	D-Glucopyranose	D-Mannopyranose	D-galactopyranose
			
	L-Arabinofuranose	D-Xylopyranose	D-Glucuronic acid
C			
	Coniferyl alcohol	Sinapyl alcohol	Coumaryl alcohol

Рис. 6. Химическая структура лигноцеллюлозного материала: А – целлюлоза полимер и основные компоненты, В – основные составляющие гемицеллюлозы [40], С – основные структурные единицы лигнина [41]. Источник формул CAS.

Fig. 6. Chemical structure of lignocellulose material: A – cellulose polymer and main components, B – main components of hemicelluloses, C – the main structural units of lignin. Source of CAS formulas.

ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

Пиролиз – термохимический процесс, при котором биомасса нагревается до температуры от 400°C до 550°C в отсутствие кислорода с образованием полукокса (биоугля), неконденсирующихся газов (синтез-газа) и паров или аэрозолей (биомасла). Пары быстро конденсируются с образованием биомасла, которое представляет собой смесь органических химических веществ с водой [42, 43]. Газы, содержащие легкие углеводороды и СО, могут использоваться для производства энергии и тепла. Уголь можно использовать в качестве удобрения или углеродного материала или сжигать для производства тепла и энергии для реактора пиролиза [44].

Выходы и свойства биомасла, биоугля и синтетических газов зависят от параметров пиролитического процесса [45].

В основном, существуют два вида пиролиза медленный и быстрый. В таблице 1 показана разница между этими двумя видами пиролиза.

Таблица 1. Разница между медленным и быстрым пиролизом [46].

Table 1. Difference between slow and fast pyrolysis [46]

Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
Более длительное время пребывания (несколько десятков минут)	Меньшее время пребывания (несколько секунд) при постоянной температуре
Медленная скорость нагрева (несколько градусов в минуту)	Высокая скорость нагрева
Усиление крекинга смолы и более высокий выход газа	Быстрое охлаждение паров с образованием жидкой нефти
Первичная продукция: уголь	Первичная продукция: биомасло и газ
Диапазон температур: 227 – 677°C	Диапазон температур: 577 – 977°C

Из таблицы 1 можно сделать вывод, что медленный пиролиз снижает технологическую эффективность процесса пиролиза, поэтому исследователи в основном проводили свои исследования с быстрым пиролизом. В относительно недавнее время появился другой тип пиролиза – пиролиз с помощью микроволнового излучения. При микроволновом пиролизе, в отличие от обычного нагрева, при котором тепло передается от поверхности к центру сырья, микроволны достигают центра материала, и энергия передается по всему объему сырья. [47] Поскольку сырье нагревается напрямую, этот метод исключает необходимость измельчения сырья. В настоящем обзоре микроволновый пиролиз отдельно не рассматривается.

В работе [48] было исследовано влияние температуры на выход продуктов пиролиза биомассы. Показано, что при повышении температуры с 400 до 550°C выход биомасла повышался с 40 до 45% мас., а выход полукокса снижался с 35 до 24% мас. Автор сделал вывод, что оптимальная температура для пиролиза биомассы составляет 550°C, поскольку выход биомасла снижается, а выход газа увеличивается при более высоких температурах.

Однако получаемое биомасло, которое может использоваться в качестве топлива или сырья для получения многих товарных химикатов, содержит значительное количество кислорода (около 35 – 60% мас.) [49–52], который существует в нескольких формах кислородсодержащих соединений (например, кислоты, спирты, альдегиды, сложные эфиры, кетоны, фенолы, олигомеры, полученные из лигнина, и т. д.), и в виде воды [51].

Channiwala и Parikh [53] предложили универсальное уравнение для оценки уровня теплотворной способности (HHV) различных биомасс, имеющих разный химический состав.

$$\text{HHV (МДж/кг)} = 0,3491\text{C} + 1,1783\text{H} + 0,105\text{S} + 1034\text{O} - 0,015\text{N} - 0,0211\text{A},$$

где С, Н, О, N, S и А обозначают содержание углерода, водорода, кислорода, азота, серы и золы в пробе, % мас. в пересчете на сухое вещество [53].

Состав биомасла, получаемого при термическом пиролизе биомассы

Термическое разложение биомассы во время пиролиза состоит из сотен видов реакций, которые включают, среди прочего, деполимеризацию природных полисахаридов и ароматических полимеров, реакции нестабильных промежуточных продуктов и образование продуктов посредством таких механизмов, как расщепление гликозидной связи, расщепление связи С–С, гидролиз, дегидратация, фрагментация, перегруппировка, реакции образования угля, раскрытие/замыкание кольца, изомеризация и декарбонилирование и др. [54–56].

Состав пиролизного масла из биомассы очень сложен и его трудно полностью охарактеризовать с помощью одной аналитической методики. В работе [57] с помощью ГХ-МС анализа в биомасле было идентифицировано большое количество полярных органических соединений.

Выходы некоторых типичных органических продуктов, содержащихся в биомасле при разных температурах и скорости подачи сырья показаны в таблице 2. Как видно из таблицы, основным компонентом в составе биомасла является левоглюкозан. В зависимости от условий проведения пиролиза его содержание варьируется от 51 до 62% мол. Следующими идут гидроксиацетальдегид, ангидро-D-манноза, гидроксиацетон, ацетон, 5-гидроксиметилфурфурол [57].

На рисунке 7 представлен выход основных газообразных продуктов при разложении целлюлозы при различных температурах и времени пребывания. Из рисунка видно, что на количество выделяющегося водорода в большей степени влияет температура, чем время пребывания в реакторе. Выходы СО и СО₂ значительно выше, чем Н₂ и легких углеводородов (С_хН_у). Кроме того, при повышенной температуре и времени пребывания образуется больше СО, в то время как выход СО₂ меняется незначительно [57].

Полученные в рассмотренной выше работе результаты показали, что содержание в биомасле большинства основных продуктов увеличивается с увеличением температуры или времени пребывания; выход полукокса достигает минимума и остается стабильным при температуре выше 550°C; выход биомасла снижается при температуре выше 570°C; выход левоглюкозана

подавляется при повышенной температуре; большая часть гидроксиацетона, образуется в результате прямого превращения молекул целлюлозы, в то время как образование пировиноградного альдегида происходит, главным образом, в результате вторичного разложения левоглюкозана. В этой же работе также предложен механизм, который представлен в соответствующих химических путях образования продуктов разложения целлюлозы. Проведенными исследованиями в работе [58] показано, что на образование CO сильно влияют вторичные реакции низкомолекулярных продуктов (особенно соединений альдегидного типа), а CO₂ предположительно образуется в первичных реакциях или на ранней стадии пиролиза целлюлозы.

Таблица 2. Состав пиролизного био-масла, полученного при разных температурах и скорости подачи сырья [57].

Table 2. Composition of pyrolysis bio-oil obtained at different temperatures and feed rates [57].

Соединения		% мол.	% мол.	% мол.	Время пребывания, мин
Название	Формула	(530°C, 600 л/ч)	(630°C, 600 л/ч)	(530°C, 200 л/ч)	
Левоглюкозан	C ₆ H ₁₀ O ₅	62,22	51,07	53,11	41,26
Гидроксиацетальдегид	C ₂ H ₄ O ₂	4,72	7,53	8,71	13,61
Ангидро-D-манноза	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,32	1,61	3,01	23,37
Гидроксиацетон	C ₃ H ₆ O ₂	2,22	4,69	3,43	10,43
Ацетон	C ₃ H ₆ O	2,13	3,94	2,97	2,89
5-гидроксиметилфурфурол	C ₆ H ₆ O ₃	1,62	3,54	1,64	24,32
Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	0,75	0,97	0,92	13,86
2,2-диэтоксипропионатэтиловый	C ₉ H ₁₈ O ₄	0,57	1,04	0,76	19,23
2-гидрокси-2-циклопентен-1-он	C ₅ H ₆ O ₂	0,55	0,88	0,92	17,05
2,3-ангидро-D-манноза	C ₆ H ₈ O ₄	0,44	0,92	1,09	22,28
1,6-ангидро-β-глюкофураноза	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,41	0,69	0,22	29,18
2-фуран метанол-1	C ₅ H ₆ O ₂	0,22	0,34	0,36	15,65
1,3-бутадиен-1-карбоновая	C ₅ H ₆ O ₂	0,18	0,36	0,30	17,55
Пировиноградный альдегид	C ₃ H ₄ O	0,17	0,35	1,16	7,54
Гексан	C ₆ H ₁₄	0,16	1,58	0,33	2,19
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	0,12	0,57	0,37	2,35

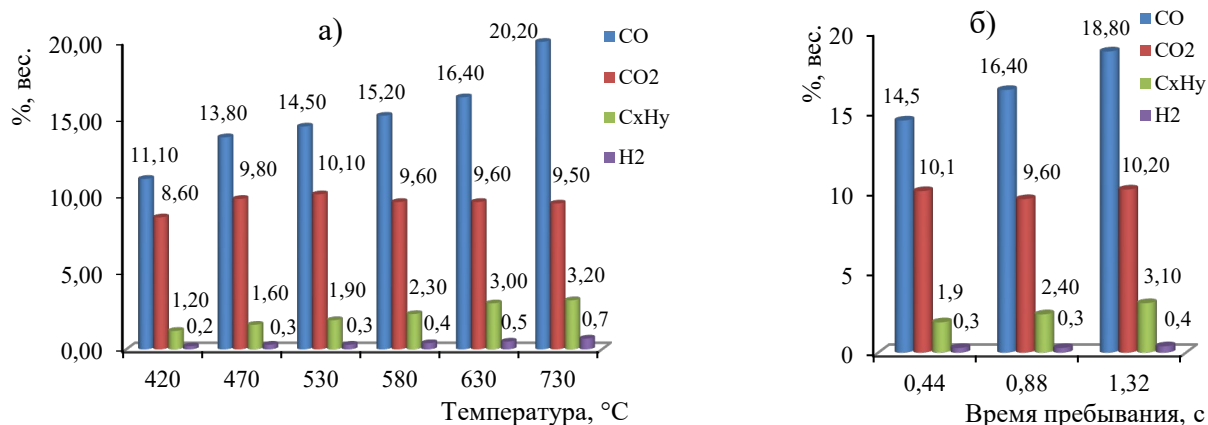


Рис. 7. Выход основных газообразных продуктов газификации целлюлозы при различных температурах (а) и времени пребывания (б) [57].

Fig. 7. The yield of the main gaseous products from the gasification of cellulose under the different temperatures (a) and residence times (b). Data adapted from [57].

Таким образом, основная проблема, связанная с пиролизом только биомассы, заключается в получении пиролизного масла с высоким содержанием кислорода, что приводит к низкой теплотворной способности, проблемам с коррозией и нестабильностью [20]. Для преодоления этих проблем необходимо улучшить характеристики биомасла. При этом смешение масла, полученного пиролизом биомассы, с маслом более высокого качества, полученным пиролизом пластиковых отходов (или отработанных шин) практически невозможно из-за полярной природы пиролизного масла биомассы. Если эти масла смешать между собой, образуется нестабильная смесь, которая через небольшой промежуток времени расслаивается [20].

Согласно данным предыдущих исследований для устранения высокого содержания кислорода в биомасле использовались различные методы повышения его качества, такие как гидрирование, гидродеоксигенация, каталитический пиролиз, каталитический крекинг, паровой риформинг, молекулярная дистилляция, сверхкритические жидкости, этерификация и эмульгирование.

В настоящее время существует два основных пути повышения качества биомасла: обработка гидрогенизацией под высоким давлением и каталитический крекинг [52, 59–62], а в последнее время – сопиролиз биомассы с богатым водородом сырьем, например, с синтетическими полимерами. [63, 64].

СОВМЕСТНЫЙ ПИРОЛИЗ ОТХОДОВ БИОМАССЫ И ПЛАСТИКОВ

В последние годы для улучшения качества биомасла возрос интерес к совместному пиролизу смесей биомассы и пластика в связи с его простотой и эффективностью в получении ценных пиролизных жидких топлив. При этом процесс проходит с меньшим коксообразованием [65–67]. Этот метод более экономичный, чем другие традиционные методы повышения качества пиролизного масла, поскольку не требует растворителя или присутствия водорода. Многочисленные исследования показали, что этот процесс не только прост в конструкции и эксплуатации [49, 68], но также позволяет производить биомасло в большем количестве и лучшем качестве, чем при пиролизе только биомассы [69–71] (выход до 75% мас. при умеренном температурном режиме (500°C) и коротком времени пребывания горячего пара (1 с)). При этом выходы других продуктов оптимизируются простой регулировкой параметров процесса [49, 68].

В таблице 3 представлены данные по выходу и теплотворной способности пиролизного масла в процессе сопиролиза различных по составу биомассы и пластиков. Приводится сравнение с аналогичными параметрами, полученными при пиролизе только биомассы. Из таблицы хорошо видно, что при соотношении компонентов 1:1 выход и теплотворная способность пиролизного масла выше при сопиролизе.

Известно, что биомасса характеризуется низким эффективным соотношением водорода и углерода (H/C_{eff}). При ее пиролизе это приводит к низкому выходу ароматических соединений и высокому выходу кокса.

Таблица 3. Некоторые результаты по совместному пиролизу биомассы и пластиков при соотношении их в смеси 1:1.

Table 3. Some results on the co-pyrolysis of biomass with plastics at a mixture ratio of 1:1

Биомасса	Тип пластика	Условия процесса	Выход пиролизного масла, % вес,		Теплотворная способность, Мдж/кг		Ссылки
			Только биомасса	Смесь	Только биомасса	Смесь	
Пальмовое масло	ПС	500°C; 45мин; N ₂	46,13	61,63	15,50	38,01	[72]
Сосновые отходы	отходы пластика	400°C; 30 мин; 1,0 МПа	32,00	53,00	20,00	45,00	[73]
Семена каранджи	ПС	1,0 МПа; 550°C	32,90	60,11	37,65	42,18	[74]
Абиссинск. нуг			33,39	61,31	32,15	41,42	
Хлопковая солома	ПП	380–480°C	20,00	35,80	15,50	46,90	[75]
Сосновые шишки	ПЭНП	Атмосфер. давление; 500°C	47,50	63,90	-	46,33	[76]
	ПП		47,50	64,10	-	45,58	
	ПС		47,50	69,70	-	46,43	
Деревянные щепки	ПП	500°C	39,30	63,10	19,90	45,00	[77]
Картофельная кожура	ПЭВП	500°C; 400 см ³ /мин; 30 мин	23,00	39,00	32,00	45,61	[78]

Отношение H/C_{eff} , которое является важным параметром для производства ароматических углеводородов, определяется уравнением:

$$H/C_{\text{eff}} = (H - 2O - 3N - 2S)/C,$$

где С, Н, О, N, S – моли углерода, водорода, кислорода, азота и серы [79].

Богатые водородом пластмассы с высоким показателем H/C_{eff} являются подходящим сырьем для совместного пиролиза отходов пластиков и биомассы. Добавление их в процесс пиролиза увеличивает соотношение H/C_{eff} биомассы. Присутствие пластика способствует удалению атомов кислорода из молекул (деоксигенации), что приводит к повышению качества биомасла. При сопиролизе биомассы и пластика содержание кислорода в биомасле снижается, а селективность к ароматическим соединениям увеличивается [80]. Все это говорит о том, что совместный пиролиз лигноцеллюлозной биомассы и пластика способствует повышению качества биомасла.

Особенности пиролиза ТКО

В состав ТКО входят биомасса (в виде пищевых отходов, бумаги, картона, дерева, текстиля и кожи), а также пластики, металлы и стекло. Проведенные исследования по пиролизу реальных ТКО в качестве сырья показали возможность получения качественного пиролитического масла [31].

Входящие в состав ТКО пластмассы (до 20% мас.), дают возможность рассматривать этот процесс как совместный пиролиз отходов биомассы и пластиков. Однако как было показано выше в соответствующем разделе ТКО имеют разный состав в зависимости от географического положения, периода времени, дохода на душу населения и др. Поэтому трудно делать какие либо обобщения по свойствам продуктов, полученных пиролизом ТКО.

Как показано в работе [31] оптимальным температурным диапазоном для получения максимального выхода пиролитического масла, полученного из ТКО, является интервал 400–550°C.

В работе [81] был проведен пиролиз реального образца ТКО, взятого с мусорного полигона Паданг-Сайдинг, Малайзия. Образец состоял из семи основных материалов: древесные отходы (37,58%), кухонный мусор (16,32%), полиэтиленовые пакеты (15,27%), твердый пластик (14,57%), текстиль (9,63%), стекло (4,20%) и черные металлы (2,42%). Результаты эксперимента показали, что состав продуктов зависит от температуры и присутствия катализаторов (табл. 4). Пиролиз ТКО с катализаторами цеолитом и прокаленным доломитом (ПД) проводили при атмосферном давлении в реакторе с неподвижным слоем в одинаковых условиях. ПД и цеолит использовались при высокой температуре. Полученные данные показали, что присутствие ПД существенно влияет на выходы продуктов и состав газа в процессе пиролиза. ПД имел значительную каталитическую эффективность в увеличении выхода газа и снижении выхода масла и выхода полукокса по сравнению с цеолитным катализатором. Компонентами газа были углеводороды (УВ), СО и СО₂. В присутствии ПД содержание СО существенно возрастало, тогда как содержание УВ и СО₂ имело тенденцию к снижению. Более высокая температура привела к более высокой конверсии ТКО в газ с содержанием в основном СО. С повышением температуры от 500 до 750°C выход полукокса и смолы снижался, а выход газа увеличивался. Результаты, показали, что существует большой потенциал для преобразования ТКО в полезные и ценные продукты с помощью простого процесса пиролиза с использованием недорогого и распространенного доломита в качестве катализатора. По результатам испытаний на бомбовом калориметре теплотворная способность исследованного ТКО составила 2388 ккал/кг.

Таблица 4. Выходы и извлечение продуктов каталитического (прокаленного доломита и цеолита) пиролиза ТБО при температуре реактора 200–750 °С.

Table 4. Product yields and recovery from catalytic (calcined dolomite and zeolite) pyrolysis of MSW at 200–750°C reactor temperature.

Вид пиролиза ТБО	Газ (мас.%)	Биомасло (мас.%)	Уголь (мас.%)
Каталитический (прокаленный доломит)	56,67	10,88	32,44
Каталитический (цеолит)	24,98	36,35	38,66
Некаталитический	39,91	21,72	38,36

Теплотворная способность жидких продуктов, полученных при пиролизе реальных ТКО, значительно меньше по сравнению с обычным дизельным топливом или нефтью. Поэтому необходимо сосредоточить внимание на поиске оптимальных соотношений смешивания различных компонентов для получения пиролитического масла высокого качества.

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СОПИРОЛИЗА

Сопиролиз состоит из трех основных стадий. На первой стадии происходит подготовка сырья, в основном, путем сушки (обычно в печи при 105°C в течение 24 ч) и измельчения (обычно до 2–3 мм) для достижения более высоких скоростей нагрева биомассы и, чтобы сделать процесс конверсии более эффективным и стабильным. Максимальное содержание влаги в высушенном материале сырья перед пиролизом должно составлять не более 10%, поскольку высокое содержание влаги в сырье приводит к тому, что жидкий продукт также будет иметь высокое содержание воды [80].

На второй стадии происходит сам процесс сопиролиза. Механизм термического разложения смесей биомассы с другими сырьевыми материалами сам по себе несколько отличается от пиролиза только биомассы в основном из-за различий в их составе [26, 82]. Биомасса и пластик имеют разные механизмы разложения в процессе термического пиролиза. Согласно работам [83, 84], пиролиз биомассы характеризуется серией экзотермических и эндотермических механизмов реакции, в то время как термический пиролиз пластика происходит по радикальным механизмам (включая инициирование, рост, образование вторичных радикалов и гибель радикалов путем диспропорционирования или их рекомбинации). Образование вторичных радикалов является типичным для сопиролиза биомассы с пластмассами и включает деполимеризацию, реакции переноса водорода, образование мономеров, межмолекулярный перенос водорода (т.е. образование парафинов и диенов) и изомеризацию через виниловые группы. Кроме того, авторы работы [85] показали, что биомасса имеет более низкую термическую стабильность, чем пластмассы, и это может способствовать деградации макромолекул полимеров.

Также стоит отметить, что на характер протекания процесса сопиролиза значительно влияет скорость нагрева компонентов исходного сырья [80].

Завершающая стадия – конденсация, являющаяся не менее важным этапом процесса пиролиза, которая заключается в быстром охлаждении паров, образующихся в процессе сопиролиза. Пары обычно проходят через конденсационные установки и изменяют свое физическое состояние из газообразной фазы в жидкую фазу.

В отличие от обычного пиролиза, на который влияют такие параметры как виды сырья, скорость нагрева и температура реакции, на эффективность сопиролиза влияет особый параметр, а именно соотношение сореагентов в исходном сырье. Было установлено, что соотношение биомассы и пластика в процессе сопиролиза является наиболее важным параметром для производства биомасла. С увеличением содержания пластиков в исходном сырье увеличивается теплотворная способность получаемого биомасла. [86].

Качество и распределение продуктов процесса сопиролиза зависят от типа биомассы и свойств пластика, а также условий процесса, таких как температура, размер частиц, время пребывания, тип реактора и добавление катализатора. [87].

Для оценки теплотворной способности исследуемой смеси биомассы и пластика можно воспользоваться уравнением, приведенным в работе [88] :

$$\text{HHV} = 0,3536\text{FC} + 0,1559\text{VM} - 0,0078\text{ASH} \text{ (МДж/кг)},$$

где FC (связанный углерод) находится в интервале 1,0–91,5%, VM (летучие вещества) в интервале 0,92–90,6% и ASH (содержание золы в мас.% в пересчете на сухое вещество) в интервале 0,12–77,7%.

Основным преимуществом этой формулы является ее способность вычислять HHV всех категорий твердых углеродсодержащих материалов просто из данных их термогравиметрического анализа при условии, что выхода продуктов FC, VM и золы в мас.% находятся в вышеуказанных пределах. Установленный предел абсолютной погрешности составляет 3,74%.

Как и обычный пиролиз сопиролиз может быть термическим (без использования катализатора) и каталитическим.

Термический сопиролиз

Термический сопиролиз является простым и эффективным процессом, в котором используется смесь биомассы и пластиков в качестве исходного сырья. Сопиролиз лигноцеллюлозной биомассы с полимерами значительно повышает выход продукта и качество жидкости. Преимущество метода в основном состоит в синергетическом эффекте между реакциями со-реагентов в процессе сопиролиза. Показано, что выход жидкого продукта (биомасла) с улучшенными свойствами, полученного при сопиролизе биомассы с пластмассами, значительно выше, чем при пиролизе только биомассы.[80].

Синергетический эффект

Синергетический эффект обычно представляет собой взаимодействие двух или более элементов, которые при объединении дают общий эффект, превышающий сумму эффектов или вкладов отдельных элементов сырьевой смеси. Такой эффект может приводить к улучшению качества или количества получаемых продуктов [23].

Чтобы понять синергетический эффект при совместном пиролизе смесей, используется аддитивная формула, предполагающая отсутствие взаимодействия между двумя компонентами, присутствующими в смеси. Поэтому расчетные значения представляют собой сумму значений отдельных компонентов с пропорциональным весовым соотношением их в смеси. Термический профиль ($W_{\text{теор.}}$) рассчитывается по аддитивной формуле (1) и сравнивается с полученным в эксперименте ($W_{\text{эксп.}}$). Из разницы между двумя профилями $\Delta W = W_{\text{эксп.}} - W_{\text{теор.}}$ можно оценить синергетический эффект по формуле (2).

$$W_{\text{теор.}} = x_1 W_1 + x_2 W_2 \quad (1)$$

$$\Delta W = W_{\text{эксп.}} - (x_1 W_1 + x_2 W_2) \quad (2)$$

$\Delta W < 0$ указывает на ускоренный процесс сопиролиза и положительный синергетический эффект. Тогда как $\Delta W > 0$ указывает на отсутствие синергетического эффекта [89].

Пример расчета синергетического эффекта. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) определяется разница в потере массы как:

$$\Delta W = W_{\text{смес.}} - (x_1 W_1 + x_2 W_2),$$

где $W_{\text{смес.}}$ – потеря массы смеси в эксперименте, x_1 и x_2 — массовая доля каждого компонента в смеси, а W_1 и W_2 – потеря массы каждого компонента в одних и тех же условиях эксперимента. Очевидно, что тогда ΔW описывает «степень» синергетического эффекта (взаимодействия) в процессе совместного пиролиза между компонентами смеси. [90]

В работе [89] приводятся данные по синергетическому эффекту при совместном пиролизе бамбуковых опилок и линейного ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП). По данным, приведенным в исследовании, количество, образовавшегося угля при самой высокой температуре при расчете ($W_{\text{теор.}}$) оказалось выше, чем этот же параметр при самой высокой температуре для экспериментальной смеси ($W_{\text{эксп.}}$). По мнению авторов, это может быть связано с бóльшим выходом жидкости в случае экспериментальной смеси, что, в свою очередь, может быть связано с наличием в смеси достаточно большого количества водорода, поступающего из ЛПЭНП [91]. ЛПЭНП (Н/С : 0,18) действует как донор водорода во время процесса совместного пиролиза, который ингибирует реакции рекомбинации и поперечного сшивания, способствующие образованию угля [92, 93]. Другими словами, в отсутствие источника водорода (пиролиз только биомассы) образование угля более благоприятно, поэтому его расчетное количество оказалось выше, чем полученное в эксперименте.

В работе [65] представлены очень интересные результаты, демонстрирующие синергетический эффект при сопиролизе отходов газетной бумаги (ГБ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) (табл. 3). Приводятся важные физические свойства и элементный состав масел, полученных пиролизом ГБ и ПЭВП и сопиролизом их смеси. Дается сравнение со свойствами коммерческого дизельного топлива.

Из таблицы 5 четко виден положительный синергетический эффект для сопиролизного масла, демонстрирующий резкое снижение содержания воды, общего кислотного числа, вязкости и содержания кислорода. Однако, несмотря на то, что некоторые свойства биомасла, полученного методом сопиролиза, близки к товарному дизельному топливу [94], необходимо дальнейшее улучшение качества, полученного биомасла для его применения в качестве жидкого топлива, используемого в стандартных двигателях. Например, общее кислотное число сопиролизного масла (8,4 – 15,2) было значительно снижено по сравнению с пиролизным маслом, полученным из ГБ (82,3). Однако его

значение должно быть ниже 10 во избежание проблем, связанных с коррозией и образованием отложений. [94].

Авторы работы [95] исследовали синергетический эффект между биомассой (рисовая шелуха, скорлупа арахиса, жом, смешанные древесные опилки и древесные остатки *Prosopis juliflora*) и пластиками с высоким содержанием водорода (полиизопреном (ПИП) и полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП)). Исследование показало, что сопиролиз значительно повысил теплотворную способность биомасла.

Таблица 5. Типичные физические свойства масла, полученного пиролизом ГБ, ПЭВП и сопиролизом их смеси

Table 5. Typical physical properties of oil obtained by pyrolysis of Newspaper, HDPE and co-pyrolysis of their mixture

Свойства биомасла	Биомасло из газетной бумаги	Биомасло из ПЭВД	Сопиролизное биомасло*	Коммерческий дизель [94]
Физические свойства				
Содержание воды, (% вес.)	53,09	0	0,5–1,2	0–0,02
Кислотное число (мг КОН/г)	82,3	0,5	8,4–15,2	0–0,5
pH	2,6	7,25	4,5–4,8	5–6
Плотность (г/см ³)	1,36	1,12	1,14–1,24	0,82–0,85
Вязкость (сПз, 40°C)	68,4	2,96	5,8–14,89	2–4,5
Теплотворная способность, МДж/кг	16,98	43,8	26,78–34,79	42–46
Элементный состав				
С	37,44	85,77	82,47–84,41	84–87
Н	7,59	14,23	9,56–12,89	11–15
О	54,61	0	2,58–7,69	0
N	0,36	0	0,12–0,28	0,01–0,3

*Примечание: дан интервал свойств для соотношения газетная бумага / ПЭВП 2:1, 1:1 и 1:2.

Теплотворная способность сопиролизного масла находилась в интервале от 38 до 42 МДж/кг, тогда как теплотворная способность пиролизного масла из биомассы составляла от 20 до 28 МДж/кг. Кроме того, степень дезоксигенации также увеличилась за счет синергетического эффекта. В работе [96] провели пиролиз смесей сосны и ПЭВП в двухколонном ступенчатом реакторе и обнаружили, что добавление ПЭВП к сосновым опилкам в соотношении опилки : ПЭВП 75 : 25 может увеличить выход пиролизного масла почти в три раза по сравнению с выходом пиролизного масла только из сосны. Кроме того, полученное масло было богато углеводородами с селективностью 99%.

Следует отметить, что степень контакта между биомассой и пластиком также является ключевым фактором для достижения синергетического

эффекта, помимо температуры пиролиза, времени реакции, состава и соотношения компонентов в исходном сырье. Поэтому процесс сопиролиза, вероятно, будет проходить более эффективно в реакторах с неподвижным слоем и шнековых реакторах, а не в реакторе с псевдооживленным слоем [86]. По сравнению с реактором с неподвижным слоем, шнековый реактор оказался более эффективным с точки зрения выхода жидкого продукта, чем реактор с неподвижным слоем [94]. При этом характеристики (общее кислотное число, плотность, значение pH, теплотворная способность и содержание кислорода) жидкого продукта, полученного из шнекового реактора, превосходят характеристики жидкого продукта из реактора с неподвижным слоем. [23, 86].

Предыдущие исследования показали, что синергетический эффект в процессе сопиролиза происходит благодаря тому, что радикалы одного компонента усиливают деградацию другого компонента [23]. Поскольку термическая стабильность биомассы меньше, чем у пластмасс, свободные радикалы, образующиеся в результате разложения биомассы, могут способствовать разложению полимера во время совместного пиролиза [85].

Таким образом, главный фактор, который привел к успеху технологии сопиролиза, в основном заключается в синергетическом эффекте из-за взаимодействующих механизмов реакций совместно подаваемых компонентов исходного сырья во время процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Определение кинетических параметров (таких как энергия активации, предэкспоненциальный фактор и порядок реакции для всех компонентов) имеет фундаментальное значение для оптимизации параметров реакции при сопиролизе.

Все кинетические модели основаны на фундаментальном уравнении скорости конверсии α для мономолекулярной термической деградации n -го порядка согласно следующему уравнению [97]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha),$$

где A и E_a обозначают предэкспоненциальный множитель и кажущуюся энергию активации (КЭА) реакции соответственно. Преобразование рассчитывается с использованием выражения $\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_f)$, где w_0 обозначает начальную массу образца, w_t обозначает массу образца в момент времени t , а w_f представляет собой массу угля, образовавшегося в конце реакции. Функция $f(\alpha)$ обозначает изменение конверсии со временем.

Авторы работы [98] определили с помощью серии подробных экспериментов по ТГА КЭА термического разложения с использованием изоконверсионного метода Киссинджера-Акахира-Суноуза (KAS). Полученные авторами результаты четко указывали на наличие взаимодействия целлюлозы с ПП. Присутствие в смеси целлюлозы уменьшало КЭА разложения ПП с 210 до 120 кДж моль⁻¹, тогда как наличие ПП не влияло на КЭА разложения целлюлозы ($E_a = 158 \pm 3$ кДж моль⁻¹). Значительное снижение КЭА

наблюдалось при конверсии, соответствующей завершению пиролиза целлюлозы и началу пиролиза ПП. Были сделаны следующие выводы:

- Присутствие целлюлозы снижает температуру (или КЭА) разложения полипропилена, а присутствие полипропилена увеличивает температуру (или КЭА) образования угля.
- Ключевым этапом взаимодействия является реакция летучих веществ, выделяющихся при пиролизе целлюлозы, с полипропиленом в расплавленной фазе, в результате которой образуются летучие продукты и полукокс.
- При высоких концентрациях целлюлозы образование угля происходит за счет мономолекулярного разложения целлюлозы, дегидратированной целлюлозы и фрагментов глюкозы, тогда как при высоких концентрациях полипропилена образование угля происходит преимущественно за счет бимолекулярного взаимодействия пиролизатов целлюлозы с расплавленным полипропиленом.

В работе [89] для оценки кинетических параметров (E_a и A) процесса сопиролиза бамбуковых опилок (БО) и ЛПЭНП использовались две интегральные изоконверсионные модели (KAS и OFW) и одна дифференциальная (FM) модель. В этих моделях предполагалось, что разложение является реакцией первого порядка, а КЭА, определенная этими изоконверсионными моделями, не зависит от механизма реакции [99–103]. Значения R_2 во всем диапазоне преобразования (0,1–0,8) были близки к 1 ($>0,97$) для всех трех протестированных моделей, что указывает на хорошее соответствие этих моделей. Энергия активации, полученная по трем моделям, была усреднена для каждой смеси и представлена в таблице 6.

Для расчета кинетических параметров модель FM, считается лучшим методом среди трех методов (KAS, OFW и FM) для твердофазных реакций [100].

Таблица 6. Средняя КЭА разложения бамбуковых опилок, ЛПЭНП и их смесей. [89]

Table 6. Average apparent activation energy for decomposition of bamboo sawdust, HDPE and their mixtures.

Состав смеси БО : ЛПЭНП	Средние значения по трем методам KAS, OFW and FM	
	R_2	E_a , кДж моль ⁻¹
3:1	0,956	397
1:1	0,993	376
1:3	0,982	188
1:0	0,970	294
0:1	0,990	204

Состав смеси БО : ПЭВП 1:3 является потенциально эффективной смесью для сопиролиза по сравнению с двумя другими смесями из-за ее более низкой средней кажущейся энергии активации. Средняя энергия активации смеси БО и

ЛПЭНП 1:3 ($188 \text{ кДж моль}^{-1}$) на 36% ниже, чем у БО, что является четким показателем синергизма. Таким образом, ЛПЭНП является хорошим компонентом для смешивания с БО. Высокую степень синергизма можно объяснить подходящими свойствами ЛПЭНП по сравнению с ПЭНП и ПЭВП. Типичные характеристики ЛПЭНП, такие как меньшая толщина ламелей, более низкий диапазон температуры плавления ($125 - 128^\circ\text{C}$) и наличие значительного числа более коротких боковых цепей, по-видимому, способствуют его более высокой термической реакционной способности при смешивании с биомассой. [101–103].

Каталитический сопирилиз

Каталитический сопирилиз смеси биомассы и пластика может быть более подходящим методом по сравнению с каталитическим пиролизом отдельно биомассы из-за дезактивации катализатора в результате дефицита водорода в биомассе. Использование катализатора приводит к меньшему потреблению энергии в процессе селективного производства биомасла. Во время пиролиза катализатор может ускорять реакции, включая крекинг, гидрокрекинг, декарбонилирование, алкилирование, ароматизацию, декарбоксилирование, повышая селективность и качество продукта [104].

Кроме энергосбережения применение подходящего катализатора в сопирилизе для термохимического разложения биомассы и пластика дает улучшение состава продуктов и снижение энергии активации реакции. Преимуществами добавления катализатора в процесс сопирилиза являются также сокращение времени реакции, снижение температуры, уменьшение количества твердого остатка в конечных продуктах и более однородный состав продуктов [105]. Кроме того, катализатор помогает направить реакцию к получению желаемых продуктов за счет взаимодействия между его структурой, компонентами исходного сырья и продуктами реакции [106]. Эффективность катализатора, также как и для обычного пиролиза, зависит от его кислотных характеристик, окислительно-восстановительных свойств и пористости.

При разработке катализатора имеет большое значение возможность регулирования кислотности катализатора, которая влияет на активность, селективность продукта и путь реакции [106].

Крайне важно знать характеристики катализатора, чтобы выбрать наиболее подходящий катализатор для повышения эффективности процесса сопирилиза. Этой теме посвящены несколько подробных обзоров по каталитическому сопирилизу лигноцеллюлозной биомассы и пластиковых отходов. В обзоре [87] рассмотрены и обобщены вопросы по влиянию систем нагрева, экспериментальных условий и синергетических эффектов совместного пиролиза отходов пластика и биомассы, представлены путь реакции и кинетика каталитического сопирилиза. В другом обзоре [107] обобщены последние достижения в области каталитического сопирилиза биомассы и пластика с точки зрения предварительной обработки сырья, свойств сырья и катализатора при производстве биомасла и ароматических углеводородов.

Краткое описание основных типов катализаторов для сопиролиза

Микропористые цеолиты. Цеолит признан наиболее эффективным катализатором для производства ценных химических веществ из-за его высокой кислотности, большой удельной поверхности, высокой адсорбционной способности и избирательности [107, 108]. Его уникальная пористая структура с высокой кислотностью способствует получению пиролизного масла с высоким содержанием ароматических соединений. Этот катализатор также обладает хорошей способностью к деоксигенации [26]. Кислотность цеолитов, выраженная соотношением Si/Al, определяет их реакционную способность и влияет на конечные продукты процесса пиролиза [109].

Наличие сильных кислотных центров в цеолитах способствует выходу ценных моноциклических ароматических соединений, таких как бензол, толуол, этилбензол и ксилол, и снижает образование кокса [110].

Авторы исследования [111] особо подчеркнули, что свойства катализатора, особенно кислотность и размер пор, имеют решающее значение для определения эффективности образования ароматических соединений в ходе реакции каталитического сопиролиза. Так, например, HZSM-5 на основе микропористого цеолита, который имеет сильную кислотность, подходит для получения ароматических соединений. Однако крупные молекулы биомассы и промежуточных полимерных продуктов пиролиза, образующиеся на начальной стадии пиролиза, не могут пройти через внутренние поры и связаться с активными центрами микропористого HZSM-5, поскольку их кинетический диаметр больше, чем размер пор HZSM-5 [112]. Кроме того, закупорка пор в результате реакций полимеризации и поликонденсации из-за кислотных свойств цеолита вызывает дезактивацию катализатора и сокращает срок его службы. Отложение кокса и ограничение массопереноса и диффузии потока реагентов являются одними из основных проблем пиролиза на микропористом цеолите [113].

Мезопористые цеолиты. За счет большего размера пор такие цеолиты обеспечивают лучший доступ объемных молекул биомассы и пластика к активным центрам и усиливают каталитическое взаимодействие между компонентами сопиролиза, способствуя более высокой скорости превращения оксигенатов в ароматические углеводороды. Авторы работы [114] исследовали каталитическую активность микропористого и мезопористого HZSM-5 при совместном пиролизе целлюлозы и полипропилена. Результаты показали, что мезопористый HZSM-5, полученный путем обескремнивания ZSM-5, имеет лучшую каталитическую активность по отношению к выходу ароматических соединений, чем микропористый HZSM-5.

MCM-41 представляет собой тип мезопористого цеолита и обладает большим размером пор, что делает его подходящим для адсорбции и макромолекулярного катализа. Применение MCM-41 может обеспечить достаточное количество активных центров для адсорбции и каталитической реакции, благодаря его высокой удельной поверхности, превышающей 1000 м²/г. В работе [109] был проведен совместный пиролиз целлюлозы и полипропилена в присутствии MCM-41 и Al-MCM-41. Крекинг

оксигенированных соединений усиливался более сильной кислотностью, возникающей из-за включения Al в мезопористый MCM-41. Результаты показали, что выход олефинов и ароматических соединений увеличивался при использовании Al-MCM-41.

Цеолит, модифицированный металлом. Введение металла в цеолит изменяет текстурные характеристики и кислотные центры цеолита, повышая термическую стабильность катализатора и способствуя снижению скорости роста кокса на катализаторе и увеличению выхода пиролизной жидкости [115].

Авторы работы [116] показали, что закрепление оксидов Ni, Co, Zn и Fe на каркасе HZSM-5 методом влажной пропитки снижает выход кокса на 50% по сравнению с не модифицированным HZSM-5 при совместном пиролизе пшеничной соломы и полистирола, что, по-видимому, происходит из-за более умеренной кислотности цеолита, модифицированного металлом. Кроме того, пиролитическое масло, полученное на цеолите, модифицированном металлом, содержит меньше воды. Присутствие металла может усиливать декарбоксилирование и декарбонилирование, ингибируя реакцию дегидратации. В работе [117] сообщалось, что включение металлических участков в каркас цеолита может изменить путь дезоксигенации так, что высвобождается больше кислорода в форме монооксида углерода вместо диоксида углерода и воды. Присутствие металлов повышало ароматическую селективность по отношению к ценным моноароматическим углеводородам и подавляло образование кислородсодержащих соединений.

Иерархический цеолит. Хотя мезопористые материалы синтезируются для решения проблемы ограничения диффузии, они имеют недостаточную поверхностную кислотность и нестабильную структуру, что приводит к неудовлетворительной активности в реакциях, катализируемых кислотой. Чтобы устранить этот недостаток, исследователи объединили преимущества микропористого молекулярного сита и мезопористого материала, получив цеолиты с иерархическим микро-мезопористым композитом [118]. Он работает таким образом, что внешние мезопоры захватывают молекулы в нескольких направлениях и концентрируют их в направлении микропор цеолита. Мезопористая структура может усилить массоперенос и расщепление крупных молекул, которым трудно диффундировать в микропористый цеолит [119]. Кроме того, каждая мезопора ведет себя как воронка и обеспечивает эффективное проникновение молекул в узкую одномерную систему микропор. Такое сочетание свойств обеих пористых систем могло бы сделать иерархические алюмосиликаты универсальным материалом для многих применений.

Существует пять различных подходов к синтезу иерархических микромезопор, которые включают [120]:

- перекристаллизацию упорядоченных мезопористых кремнеземов,
- заправку цеолитом,
- темплатирование мезопористого углерода во время кристаллизации,
- щелочную экстракцию цеолитов,

– комбинирование агентов, направляющих мезоструктуру и микроструктуру.

В нескольких исследованиях сообщалось, что иерархические цеолиты могут в значительной степени устранить ограничения обычных цеолитов, такие как проблема с низким массопереносом, дезактивация каталитической активности и низкая активность по отношению к объемным субстратам в различных химических реакциях [121].

В работе [122] разработали серию иерархических HZSM-5 с обработкой различными щелочными растворами с концентрацией в диапазоне от 0,2 до 0,4 моль/л и обнаружили, что обработка HZSM-5 слабощелочным раствором (0,3 моль/л) ускоряет образование моноароматических соединений с 63,79% до 71,75%, в то время как более щелочной раствор уменьшал размер пор HZSM-5, что приводило к снижению образования ароматических соединений.

Катализатор на минеральной основе. Красный шлам (КШ) представляет собой отходы, образующиеся в алюминиевой промышленности в процессе производства глинозема из бокситов по методу Байера [123]. Он состоит из сложной смеси оксидов металлов, особенно оксидов железа и небольшого количества щелочноземельных металлов [124]. В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию КШ в качестве катализатора пиролиза биомассы из-за его дешевизны и состава (содержит оксиды металлов, в том числе CaO, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO и SiO₂).

В [125] авторы исследовали каталитический пиролиз скорлупы косточек пальмы над красным шламом с использованием лабораторного реактора с неподвижным слоем. Результаты показали, что присутствие КШ может усиливать расщепление кислородсодержащих двойных связей и функциональных групп внутри боковых цепей бензольного кольца на фенольные и ароматические.

Хотя основные свойства КШ могли бы обеспечить дополнительную эффективность крекинга, повышение выхода ароматических соединений не происходит, поскольку КШ не обладает сильными кислотными центрами, которые могли бы ограничивать диффузию промежуточных продуктов с более длинной цепью в активные центры и способствовать вторичным реакциям, включая изомеризацию и ароматизацию с образованием ароматических углеводородов [126]. Поэтому с целью повышения выхода ароматических соединений и увеличения срока службы цеолита целесообразно комбинировать недорогой основной катализатор с кислотным катализатором.

Авторы [127] исследовали пиролиз сосново-можжевельной древесной биомассы на катализаторе HZSM-5 и КШ. Введение КШ в качестве фракционного катализатора помогло усилить процесс деоксигенации, в котором кислород удаляется посредством процесса декарбоксилирования вместо процесса декарбонилирования и дегидратации.

Для сравнения в таблице 7 представлены результаты некоторых исследований по совместному пиролизу биомассы с пластиками и шинами на различных катализаторах.

Таблица 7. Сопиролиз биомассы с пластиком и шинами на разных катализаторах

Table 7. Co-pyrolysis of biomass with plastic and tire over different catalysts

Биомасса	Полимер	Биомасса: полимер	Катализатор	Описание результата	Ссылки
Кукурузная солома	ПЭНД	3:1	CeO ₂ /ZSM-5	Резкое снижение выхода оксигенатов с 23,34 до 4,52% при увеличении содержания пластика от 0 до 33 мас.%. Более высокая селективность по отношению к бензолу, толуолу и ксилолу с повышением содержания пластика в исходном сырье.	[128]
Сосновая древесина	ПЭНП	2:1	Ga/ZSM-5	Значительное увеличение производства важных нефтехимических продуктов (таких как алкены и бензол, толуол, ксилол) при использовании соотношения катализатор : сырье 1 : 5.	[129]
Бамбуковые опилки	Отходы шин	1:1	HZSM-5/CaO	Максимальное содержание углеводородов (ароматические соединения и олефины) 73,58% было зарегистрировано при использовании HZSM-5/CaO в соотношении 3 : 2 при температуре 600°C	[130]
Жом сахарного тростника	HDPE	3:2	FAU-EAFS	Максимальный выход масла 68,56 мас.% с содержанием углеводородов 74,55% был получен с использованием соотношения катализатора в сырье 1 : 6 при температуре 500°C	[112]
Пальмовое масло	PP	3:1	Meso I-MSU-F, Meso MFI, Meso Al-SBA-15	Meso MFI показал наивысшую селективность в отношении углеводородов в биомасле по сравнению с другими катализаторами из-за более высокой кислотности. Ex situ каталитический сопиролиз с использованием Meso MFI приводит к меньшему образованию ароматических соединений по сравнению с режимом in situ.	[131]

Продолжение таблицы 7.

Тополь желтый	HDPE	2:1	Al-SBA-15, Meso Y, Meso MFI	Мезо MFI показал самые высокие каталитические характеристики среди Al-SBA-15, Meso Y и Meso MFI благодаря его правильной мезопористой структуре и очень сильной кислотности.	[132]
Целлюлоза	ПЭНП	1:3	MgO/ZrO ₂ , MgO/Al ₂ O ₃ , MgO/C	MgO/C продемонстрировал наибольшую эффективность к деоксигенации среди других катализаторов, пропитанных MgO. Это может быть связано с его сбалансированными кислотно-основными свойствами и большой площадью поверхности	[133]
Эвкалиптовая щепа	LDPE	3:2	HBeta (24), HBeta (72)	HBeta (24), HBeta (72) отличались отношением Si/Al и нанокристаллическими свойствами. HBeta (72) способствовал получению биомасла с более низким содержанием кислорода и более высоким содержанием ароматических веществ из-за своей более сильной кислотности.	[134]

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СОПИРОЛИЗА

подавляющее большинство исследований совместного пиролиза проводились на лабораторном оборудовании. В этом разделе рассмотрены некоторые работы, которые удалось выполнить в масштабе пилотных установок.

Авторами работы [135] был изучен пиролиз смеси виноградных косточек и полистирола на катализаторе CaO в шнековом реакторе производительностью 20 кг/ч. Система была оснащена кожухотрубным конденсатором для сбора жидких продуктов с точками контроля температуры и давления в разных местах. Показано увеличение эффективности в реакциях дегидратации и дезоксигенации, что привело к увеличению производства ароматических веществ и снижению содержания кислорода. Авторы сделали предположение о молекулярном механизме реакции, аналогичном ранее описанному в реакторах с неподвижным слоем [136, 137]. Таким образом, потенциал процесса совместного пиролиза был продемонстрирован в больших масштабах.

В исследовании [138] изучен совместный пиролиз древесной биомассы (стволов ели и сосны) и пластиковых отходов в пилотной циклонной пиролизной установке. Система подачи состояла из вращающихся шнеков производительностью 20 кг/ч, а нагретый газообразный азот служил газом-носителем. На пилотной установке был предусмотрен реактор с рубашкой, стенки реактора нагревались за счет рециркуляции смеси воздуха и неконденсирующихся газов. Анализ результатов исследования показал снижение содержания активных кислородсодержащих соединений и увеличение содержания спиртов и сложных эфиров, что привело к более стабильному маслу.

Масштабируемость совместного пиролиза отходов лесного хозяйства, древесной щепы и использованных шин была изучена в [94]. Полученные фракции пиролитических продуктов определяли для пилотного шнекового реактора, а также для лабораторного реактора с неподвижным слоем. Этот пилотный реактор ранее использовался для пиролиза биомассы [139] и пиролиза отходов шин [140]. Эксперименты проводились при температуре 500°C и скорости подачи 5 кг/ч. В исследовании сообщалось о синергическом взаимодействии в отношении более низкого содержания воды и общего кислотного числа, а также более высокой теплотворной способности между двумя видами сырья как в шнековом реакторе, так и в реакторе с неподвижным слоем. Однако улучшение свойств, полученное в реакторе с неподвижным слоем, было ниже значений теоретической модели. Это можно объяснить конструкцией реактора с неподвижным слоем, поскольку высвобождаемые реакционные радикалы быстро выходят из реактора, что снижает вероятность взаимодействия между биомассой и радикалами отработанных шин.

Жидкие продукты из пилотного шнекового реактора имели улучшенные свойства, такие как пониженная кислотность и содержание кислорода, более высокая теплотворная способность по сравнению со значениями, полученными с помощью теоретической модели, использованной в исследовании

Несмотря на существование ограниченного количества исследований на пилотных установках по совместному пиролизу биомассы и полимеров, результаты этих исследований выглядят обнадеживающими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный пиролиз богатого водородом пластика с богатой кислородом биомассой является перспективным методом производства ценных углеводородов. С помощью этого метода может быть утилизировано большое количество отходов биомассы и пластиков с получением ценных химических продуктов.

Однако существуют еще проблемы, которые ждут своего решения, а именно:

- Высокое содержание в биомассе воды, кислорода, серы, гетероатомов, различных комплексных соединений, что приводит к плохому воспламенению и коррозионной активности образующегося биомасла.
- Высокое содержание полициклических ароматических углеводородов в образующемся биомасле.
- Невозможность прямого использования отходов ПВХ-пластика в сопиролизе из-за высокого содержания в нем хлора (около 57% мас.). При термическом разложении ПВХ в присутствии воды и кислорода, содержащихся в биомассе, образуются и выделяются токсичные хлорированные углеводороды, такие как фураны и диоксины. Требуется дополнительная обработка для дехлорирования с использованием соответствующих абсорбентов, таких как Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeOOH .
- Серьезной проблемой остается дезактивация катализатора, хотя совместный пиролиз биомассы с пластиком заметно подавляет коксообразование по сравнению с пиролизом отдельной биомассы.

Имеет большое значение выбор подходящих катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью, а также стабильностью. Кислотность / основность, селективность, пористая структура и количество активных центров являются первостепенными факторами, которые необходимо учитывать при разработке катализатора.

Перспективной является разработка бифункционального катализатора, обладающего кислотными и основными свойствами. Основной катализатор способствует фрагментации оксигенатов, которые могут легко диффундировать в поры цеолита с высокой кислотностью. Оксигенаты затем преобразуются в ароматические углеводороды посредством реакции крекинга и деоксигенации, вызванной кислотным катализатором. Кроме того, также необходимо понимать механизмы реакций, происходящих в процессе каталитического сопиролиза и образования продуктов пиролиза на внешней поверхности и внутренних порах катализатора.

Большинство исследований сосредоточены на совместном пиролизе бинарных смесей вместо многокомпонентных смесей. Следовательно, необходимо исследовать процесс сопиролиза многокомпонентного исходного сырья с оптимальными условиями реакции. Кроме того, необходимо изучить

выделение газа при многокомпонентном пиролизе, чтобы полностью оптимизировать технологию для повышения выхода и качества биомасла.

Предварительная обработка биомассы, такая как торрефикация может быть решением для улучшения физико-химических характеристик биомассы, что может привести к повышению эффективности конверсии, снижению образования кокса и повышению производства ароматических веществ во время каталитического пиролиза биомассы. [107, 141].

Механизм синергетического эффекта при каталитическом сопиролизе биомассы и пластика представляет собой чрезвычайно сложный процесс, в котором при высокой температуре доминируют свободнорадикальные процессы. Во время каталитического сопиролиза различные свободные радикалы, выступающие в качестве промежуточных продуктов реакции, участвуют в сотнях параллельных реакциях. Однако подробные сведения об образовании свободных радикалов, как промежуточных продуктов реакции во время каталитического сопиролиза, ограничены и неясны, поскольку их трудно получить только с помощью обычных экспериментальных методов.

Большинство исследователей предлагают механизм синергетического, эффекта, основанный на потере веса и конечном продукте, полученном с помощью ТГА и ГХ-МС, вместо проверки промежуточного продукта реакции. До сих пор нет однозначной гипотезы, объясняющей механизм этого явления, связанный с радикальным каталитическим сопиролизом биомассы и пластика. Важно определить тип и состав свободных радикалов, присутствующих при каталитическом сопиролизе биомассы и пластика для оптимизации параметров процесса сопиролиза.

Дальнейшие исследования должны быть также направлены на масштабирование процесса сопиролиза и использование синергетического эффекта между лигноцеллюлозной биомассой и пластиками (или шинами) для производства биомасла с улучшенными свойствами и потенциалом использования в виде топлива в коммерческих масштабах.

Эффективному и действенному способу совместного пиролиза биомассы с пластиками и шинами может способствовать разработка технологии сопиролиза автотермическим способом. Обеспечение энергетических потребностей процесса за счет тепловой энергии, вырабатываемой реакциями частичного окисления внутри реактора сделает процесс самоподдерживающимся. Однако для этого также будут необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять механизмы и кинетику реакций, природу реакций частичного окисления, поддерживающих автотермический режим, синергетические взаимодействия между компонентами сырья и правильную конструкцию системы.

Работа выполнена в рамках Госзадания «Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами (FFZE-2022-0002). Регистрационный номер в РосРИД: 1021051101696-3-1.4.3

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment “Physics and chemistry of new nanostructured systems and composite materials with specified properties (FFZE-2022-0002). Registration number in RosRID: 1021051101696-3-1.4.3

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The author declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018” <http://gosdoklad-ecology.ru/2018/pdf/> (accessed 21.09.2023)
2. Skurlatov Yu.I., Shtamm E.V., Shvydkii V.O., Shishkina L.N., & Semenyak L.V. (2018) Possible ways to solve problem of safe exploitation of municipal solid waste landfills *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 2(2), 238–250, (in Russ.) <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14130>
3. Roumak, V.S., & Umnova, N.V. (2020). Biomonitoring of Dioxins-Contaminated Environment in the Landfill Vicinity: to Minimize Human Health Risks. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 4(2), 68–79. (in Russ.) <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18005>
4. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2021” https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyani_i_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2021/ (accessed 21.09.2023)
5. Evolution of landfill in EU countries <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20180328STO00751/waste-management-in-the-eu-infographic-with-facts-and-figures> (accessed 01.10.2023)
6. Environmental protection in Russia. 2022: Statistical Handbook/Rosstat. Moscow.: P. 94 https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochрана_okruj_sredi_2022.pdf (accessed 21.09.2023)
7. Tugov A.N., & Smirnova O.A. (2018) “Concerning the Construction of MSW Incineration Plants in the Moscow Region”. *Solid Waste* 10, 8–12. (in Russ.)
8. Avinash A. Patil, Amol A. Kulkarni, & Balasaheb B. Patil. (2014). Waste to energy by incineration. *Journal of Computing Technologies* (2278 – 3814), 3(6), 2–15
9. Communication from The Commission To The European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. The role of waste-to-energy in the circular economy. Brussels, 26.1.2017.”Official Website of the European Commission. EC, 26 Jan. 2017. PDF-file. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0034&from=en> (accessed 21.09.2023)
10. Demirbas A. (2002). Analysis of liquid products from biomass via pyrolysis. *Energy Source*, 24, 337–45. <https://doi.org/10.1080/00908310252888718>
11. Fawwazita, M.I.; Jessica J., & Setiadi S. Mixed pyrolysis of rice straw waste and oil palm empty fruit bunch to produce furfural compounds. *AIP Conference Proceedings, Volume 2376, Issue 1, 5th International Tropical Renewable Energy Conference*, 2020, P. 0200052021. <https://doi.org/10.1063/5.0065049>

12. Choi, Yejin; Jeong, Sangjae; Park, Young-Kwon; Kim, Huijeong; Lim, Se-Jeong; Woo, Gi-Jeong; Pyo, Sumin; Siddiqui, Muhammad Zain; Kim, & Young-Min. (2021). Chemical Feedstock Recovery via the Pyrolysis of Electronically Heated Tobacco *Wastes Sustainability* 13(22), 12856. <https://doi.org/10.3390/su132212856>.
13. Pat. US 2021/0309918 A1, 2021.
14. Bing, Wang; Zheng, Hongbin; Zeng, Dewang; Fu, Yuefeng; Yu, Qiu; & Rui, Xiao (2021). Microwave fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on product composition and quality *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 155, 104979 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104979>.
15. Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., & Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes *Energy Conversion and Management*. 115, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
16. Nizami, A., Rehan, M., Ouda, O.K., Shahzad, K., Sadeef, Y., Iqbal, T., & Ismail, I.M. (2015). An argument for developing waste-to-energy technologies in Saudi Arabia. *Chemical Engineering Transactions*, 45, 337–342, <https://doi.org/10.3303/CET1545057>
17. Undri, A., Meini, S., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2013). Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103, 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>.
18. Jitkarnka, S., Chusaksri, B., Supaphol, P., & Magaraphan, R. (2007). Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 80, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.008>
19. Anex R.P., Aden A., Kazi F.K., Fortman J., Swanson R.M., Wright M.M., Satrio J.A., Brown R.C., Dugaard D.E., Platon A., Kothandaraman G., Hsu D.D., & Dutta A. (2010). Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel*, 89, S29–S35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.015>
20. Lu, Qiang, Li, Wen-Zhi, & Zhu Xi-Feng (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
21. Maksudur Rahman, Ronghou Liu, & Junmeng Cai. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>
22. Lee H.W., Kim Y.M., Jae J., Jeon J.K., Jung S.C., Kim S.C., & Park Y.K. (2016). Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene, *Energy Convers. Manage.* 129, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.001>
23. Zhang X., Lei H., Chen S., & Wu J. (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review, *Green Chem.* 18, 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>
24. Kim Y.M., Lee H.W., Jae J., Jung K.B., & Jung S.C. A. (2017) Watanabe, Y.K. Park, Catalytic copyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5, *Catal. Today* 29,8 46–52.
25. Kovaleva N.Yu., Raevskaya E.G., & Roshchin A.V. (2020). Plastic waste pyrolysis – a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 48–79. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17004>
26. Hassan, H., Lim, J.K., & Hameed, B.H. (2016). Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresour. Technol.* 221, 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>.
27. Tencati, A., Pogutz, S., Moda, B., Brambilla, M., & Cacia, C. (2016). Prevention policies addressing packaging and packaging waste: Some emerging trends. *Waste Manage.* 56, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.025>.
28. Ghayebzadeh, M., Taghipour, H., & Aslani, H. (2020). Estimation of plastic waste inputs from land into the Persian Gulf and the Gulf of Oman: an environmental disaster, scientific and

- social concerns. *Sci. Total Environ.* 733, 138942. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138942>.
29. World Bank report “What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management” 2012. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388>
 30. Ansah Emmanuel, Wang Lijun, & Shahbazi Abolghasem. (2016). Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components. *Waste Management* 56, 196 –206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.015>
 31. Sipra Ayesha Tariq, Gao Ningbo, & Sarwar Haris. (2018). Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts, *Fuel Processing Technology*, 175, 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012>
 32. Hae Won Ryua, Do Heui Kima, Jungho Jaeb, Su Shiung Lamc, Eun Duck Parkd, & Young-Kwon Parke (2020). Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons, *Bioresource Technology*, 310, 123473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123473>
 33. Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 34. Agrawal, T., Quraishi, A., & Jadhav, S.K., (2019). Bioethanol production from *Madhuca latifolia* L. flowers by a newly isolated strain of *Pichia kudriavzevii*. *Energy Environ.* 30, 1477–1490. <https://doi.org/10.1177/09583305X19852475>
 35. Conti, R., Pezzolesi, L., Pistocchi, R., Torri, C., Massoli, P., & Fabbri, D. (2016). Photobioreactor cultivation and catalytic pyrolysis of the microalga *Desmodesmus communis* (Chlorophyceae) for hydrocarbons production by HZSM-5 zeolite cracking. *Bioresour. Technol.* 222, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.002>
 36. Jung KA, Lim SR, Kim Y, et al. (2013). Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. *Bioresour Technol*;135, 182–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.025>
 37. Saber M, Nakhshiniev B, & Yoshikawa K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renew Sust Energy Rev*, 58, 918–30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
 38. Hendriks, A.T.W.M., & Zeeman, G., (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
 39. Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 40. Hansen, N.M.L., & Plackett, D. (2008). Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review. *Biomacromolecules* 9, 1493–1505. <https://doi.org/10.1021/bm800053z>
 41. Ratnaweeraa DR, Saha D, Pingali SV, Labbé N, Naskar AK, & Dadmun M. (2015). The impact of lignin source on its self-assembly in solution. *RSC Adv.* 5(82), 67258–66. <https://doi.org/10.1039/C5RA13485D>
 42. Agirre, I., Griessacher, T., Rösler, G., & Antrekowitsch, J. (2013). Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semicontinuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor. *Fuel Process. Technol.* 106, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.010>
 43. Buah, W.K., Cunliffe, A.M., & Williams, P.T. (2007). Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process Saf. Environ.* 85, 450–457. <https://doi.org/10.1205/psep07024>
 44. AlMohamadi, H., Gunukula, S., DeSisto, W.J., & Wheeler, M.C. (2018). Formate-assisted pyrolysis of biomass: an economic and model-ing analysis. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12, 45–55, <https://doi.org/10.1002/bbb.1827>
 45. Bridgewater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38, 68–94.). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

46. Velghe I., Carleer R., Yperman J., & Schreurs S. (2011) Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92(2) 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.011>
47. Motasemi F., & Afzal M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 28, 317–330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>
48. Pütün, E. (2010). Catalytic pyrolysis of bio-mass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, 35, 2761–2766, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.024>
49. Guillain M., Fairouz K., Mar S.R., Monique F, & Jacques L.D. (2009). Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char. *Bioresour Technol*;100, 6069–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.085>
50. Bridgwater A.V., Meier D, & Radlein D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem* 30, 1479–93. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
51. Oasmaa A, Czernik S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuel*;13, 914–21. <https://doi.org/10.1021/ef980272b>.
52. Parihar MF, Kamil M, Goyal HB, & Gupta AK. (2007). Bhatnagar AK. An experimental study on pyrolysis of biomass. *Process Saf Environ Prot*, 85, 458–65. <https://doi.org/10.1205/psep07035>.
53. S.A. Channiwala , P.P. Parikh. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels *Fuel*, 81, (8), 1051–1063, [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
54. Velden MV, Baeyens J, Brems A, Janssens B, & Dewil R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy*, 35, 232–42. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>.
55. Zhou X, Broadbelt LJ, & Vinu R. (2016). Mechanistic understanding of thermochemical conversion of polymers and lignocellulosic biomass. *Adv Chem Eng*, 49, 95–198. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.
56. Vinu R., & Broadbelt L.J. (2012). A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition. *Energy Environ Sci*, 5, 9808–26. <https://doi.org/10.1039/c2ee22784c>.
57. Shen D.K., & Gu S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* 100, 6496–6504 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
58. Li, S., Lyons-Hart, J., Banyasz, J., & Shafer, K., 2001. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* 80, 1809–1817. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00064-3).
59. Joshi N., & Lawal A. (2012). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chem Eng Sci*, 74, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.052>.
60. Hew K.L., Tamidi A.M., Yusup S., Lee K.T, & Ahmad M.M. (2010). Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP). *Bioresour Technol*, 101, 8855–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.036>.
61. Samolada M.C., Baldauf W., & Vasalos I.A. (1998). Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel*, 77, 1667–75. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
62. Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T., & Yoshimura Y. (2011). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catal Today*, 164, 533–7.. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>.
63. Zhou L., W.Y, Huang Q., & Cai J. (2006). Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Process Technol*, 87, 963–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.07.002>

64. Aboulkas A., & Harfi E.K. (2009). Co-pyrolysis of olive residue with poly (vinyl chloride) using thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim*, 95, 1007–13.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.005>.
65. Chen W., Shi S., Zhang J., Chen M., & Zhou X. (2016). Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: synergistic effect and oil characterization. *Energy Convers Manage*, 112, 41–8. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
66. Guan Y, Ma Y, Zhang K, Chen H, Xu G, Liu W, et al. (2015). Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite. *Energy Convers Manage* 93, 132–40.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.006>.
67. Ferrara F, Orsini A, Plaisant A, & Pettinau A. (2014). Pyrolysis of coal, biomass and their blends: performance assessment by thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol*, 171, 433–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.104>.
68. Bridgwater T. (2006). Biomass for energy. *J Sci Food Agric*, 86, 1755–68.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>.
69. Lopez G., Artetxe M., Amutio M., Bilbao J., & Olazar M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 73, 346–68. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>.
70. Kerkkaiwan S., Fushimi C., Tsutsumi A., & Kuchonthara P. (2013). Synergetic effect during copyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. *Fuel Process Technol*, 115, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.044>.
71. Yang J, Rizkiana J, Widayatno WB, Karnjanakom S, Kaewpanha M, Hao X, et al. (2016). Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. *Energy Convers Manage*, 20, 422–9. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.008>.
72. Dorado C., Mullen C.A., & Boateng A.A. (2015). Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling. *Appl Catal B. Environ*, 162, 338–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.006>.
73. Abnisa F.W.M.A.D., Ramalingam S., Azemi M.N.B.M., & Sahu J.N. (2013). Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel. *Fuel*, 108, 311–8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.013>.
74. Paradela F., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I., & Lapa N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technol Environ Policy*, 11, 115–22.
<https://doi.org/10.1007/s10098-008-0176-1>.
75. Shadangi K.P., & Mohanty K. (2015). Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. *Fuel*, 153, 492–8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.017>.
76. Hua Y., Chen Y., Li J., Yang M., & Lu X. (2015). Co-pyrolysis behaviors of the cotton straw/PP mixtures and catalysis hydrodeoxygenation of co-pyrolysis products over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysts*, 5, 2085–97. <https://doi.org/10.3390/catal5042085>.
77. Brebu M., Ucar S., Vasile C., & Yanik J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*, 89, 1911–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.029>.
78. Rutkowski P., & Kubacki A. (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Convers Manage*, 47, 716–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.017>.
79. Hae Won Ryu, Yiu Fai Tsang, Hyung Won Lee, Jungho Jae, Sang-Chul Jung, Su Shiung Lam, Eun Duck Park, & Young-Kwon Park. (2019). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and linear low-density polyethylene over MgO impregnated catalysts with different acid-base properties. *Chemical Engineering Journal*, 373, 375–381 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.049>
80. Uzoejinwaa, Benjamin, Bernard, He, Xiuhua, Wang, Shuang, Abomohraa, Abd El-Fatah, Hua Yamin, & Wang, Qian. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide *Energy Conversion and Management* 163, 468–492.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>.

81. Tursunov, O. (2014) A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW), *Ecol. Eng.* 69237–243. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.04.004>.
82. Oyedun A.O., Tee C.Z., Hanson S., & Hui C.W. (2016). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Process Technol* 2014;128:471–81. 67 Hassan H, Lim JK, Hameed BH. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresour Technol*, 221, 645–55. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>.
83. Demirbas A. (2009). Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sour Part A*, 31, 1186–93. <https://doi.org/10.1080/15567030801952268>.
84. Onal E, Uzun BB, & Putun AE. (2014). Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Convers Manag*, 78, 704–10. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.022>.
85. Jakab E., Blazso M., & Faix O. (2001). Thermal decomposition of mixtures of vinylpolymers and lignocellulosic materials. *J Anal Appl Pyrol*, 58–59, 49–62. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00180-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00180-7).
86. Abnisa, Faisal, & Daud, Wan Mohd Ashri Wan. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil *Energy Conversion and Management* 87, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>.
87. Gin, A.W., Hassan, H., Ahmad, M.A., Hameed, B.H., & Mohd Din, A. T., 2021. Recent progress on catalytic co-pyrolysis of plastic waste and lignocellulosic biomass to liquid fuel: the influence of technical and reaction kinetic parameters. *Arabian J. Chem.* 14. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103035>.
88. Parikha, J., Channiwalab, S.A., & Ghosal, G.K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
89. Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: Synergistic effects and kinetics Mahboob Alam a, Anjireddy Bhavanam, Ashirbad Jana, Jaimin Kumar S. Viroja, & Nageswara Rao Peela *Renewable Energy* 149 (2020) 1133–1145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.103>.
90. Han, B., Chen, Y., Wu, Y., Hua, D., Chen, Z., Feng, W., Yang, M., & Xie, Q. (2014) Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics-biomass blends through thermogravimetric analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 227–235. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3228-7>
91. Chattopadhyay J., Kim C., Kim R., & Pak D., (2008). Thermogravimetric characteristics and kinetic study of biomass co-pyrolysis with plastics, *Korean J. Chem. Eng.* 25, 1047–1053, <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0171-6>.
92. Park D.K., Kim S.D., Lee S.H., & Lee J.G. (2010). Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor, *Bioresour. Technol.* 101, 6151–6156, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.087>.
93. Sonobe T., Worasuwannarak N., & Pipatmanomai, S. (2008) Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob, *Fuel Process. Technol.* 89 1371–1378, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.006>.
94. Martínez J.D. et al. (2014) Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Process Technol* 119:263–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015>
95. Suriapparao, D.V., & Vinu, R., (2021). Biomass waste conversion into value-added products via microwave-assisted Co-Pyrolysis platform. *Renew. Energy* 170, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.010>.
96. Rahman, M.H., Bhoi, P.R., Saha, A., Patil, V., & Adhikari, S., (2021). Thermo-catalytic co-pyrolysis of biomass and high-density polyethylene for improving the yield and quality of pyrolysis liquid. *Energy* 225, 120231. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120231>.
97. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, & Sbirrazzuoli N. (2011). ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta* 520, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

98. Suriapparao D., Ojha D., Ray T., & Vinu R. (2014). Kinetic analysis of co-pyrolysis of cellulose and polypropylene. *J Therm Anal Calorim*, 117, 1441–51.
99. Y. He, C. Chang, P. Li, X. Han, H. Li, S. Fang, J. Chen, & X. Ma, Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 259 (2018) 294e303, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.043>.
100. S. Vyazovkin, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (2006) 1505–1616, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>
101. S.M. Al-Salem, A. Bumajdad, A.R. Khan, B.K. Sharma, S.R. Chandrasekaran, F.A. Al-Turki, F.H. Jassem, & A.T. Al-Dhafeeri, Non-isothermal degradation kinetics of virgin linear low density polyethylene (LLDPE) and biodegradable polymer blends, *J. Polym. Res.* 25 (2018), <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1513-7>.
102. Gelfer M.Y., & Winter H.H.. (1999). Effect of branch distribution on rheology of LLDPE during early stages of crystallization, *Macromolecules* 32 8974–8981.
103. Suriapparao D.V., Ojha D.K., Ray T., & Vinu R., Kinetic analysis of co-pyrolysis of cellulose and polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, (2014) 1441–1451, <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3866-4>.
104. Dyer, A.C., Nahil, M.A., & Williams, P.T. 2021. Catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a route to upgraded bio-oil. *J. Energy Inst.* 97, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.022>.
105. Antonakou, E.V., Kalogiannis, K.G., Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., & Achilias, D.S. (2014). Catalytic and thermal pyrolysis of polycarbonate in a fixed-bed reactor: the effect of catalysts on products yields and composition. *Polym. Degrad. Stab.* 110, 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.007>.
106. Rocha, M.V., Vinuesa, A.J., Pierella, L.B., & Renzini, M.S. (2020). Enhancement of bio-oil obtained from co-pyrolysis of lignocellulose biomass and LDPE by using a natural zeolite. *Therm. Sci. Eng. Prog.* 19, 100654. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100654>.
107. Ryu, S., Lee, H.W., Kim, Y.M., Jae, J., Jung, S.C., Ha, J.M., & Park, Y.K. (2020a). Catalytic fast co-pyrolysis of organosolv lignin and polypropylene over in-situ red mud and ex-situ HZSM-5 in two step catalytic micro reactor. *Appl. Surf. Sci.* 511, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145521>.
108. Han, Z., Li, J., Gu, T., Yan, B., & Chen, G. (2020). The synergistic effects of polyvinyl chloride and biomass during combustible solid waste pyrolysis: experimental investigation and modeling. *Energy Convers. Manage.* 222, 113237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113237>.
109. Chi, Y., Xue, J., Zhuo, J., Zhang, D., Liu, M., & Yao, Q. (2018). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41. *Sci. Total Environ.* 633, 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.239>.
110. Li X et al. (2013). Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene. *Appl Catal A* 455, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.038>.
111. Kim, B.S., Kim, Y.M., Lee, H.W., Jae, J., Kim, D.H., Jung, S.C., Watanabe, C., & Park, Y.K. (2016). Catalytic copyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 1354–1363. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01381>.
112. Hassan, H., Lim, J.K., & Hameed, B.H. (2019). Catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene over faujasite-type zeolite. *Bioresour. Technol.* 284, 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.137>.
113. Kim, Y.M., Lee, H.W., Choi, S.J., Jeon, J.K., Park, S.H., Jung, S.C., Kim, S.C., & Park, Y.K. (2017b). Catalytic co-pyrolysis of polypropylene and Laminaria japonica over zeolitic materials. *Int. J. Hydrogen Energy.* 42, 18434–18441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.139>.

114. Hong, Y., Lee, Y., Rezaei, P.S., Kim, B.S., Jeon, J.K., Jae, J., Jung, S. C., Kim, S.C., & Park, Y.K. (2017). In-situ catalytic copyrolysis of cellulose and polypropylene over desilicated ZSM-5. *Catal. Today*. 293–294, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.045>.
115. Botas, J.A., Serrano, D.P., Garcí'a, A., & Ramos, R. (2014). Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Appl. Catal. B: Environ.* 145, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.023>.
116. Razzaq, M., Zeeshan, M., Qaisar, S., Iftikhar, H., & Muneer, B. (2019). Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene. *Fuel* 257, 116119. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116119>.
117. French, R., & Czernik, S. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Process. Technol.* 91, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
118. Talebian-Kiakalaieh, A., & Tarighi, S. (2020). Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance. *J. Indus. Eng. Chem.* 88, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.04.009>.
119. Kim, Y.M., Jeong, J., Ryu, S., Lee, H.W., Jung, J.S., Siddiqui, M.Z., Jung, S.C., Jeon, J.K., Jae, J., & Park, Y.K. (2019). Catalytic pyrolysis of wood polymer composites over hierarchical mesoporous zeolites. *Energy Convers. Manage.* 195, 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.034>.
120. Enterria, M., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J.M. D. (2014). Preparation of hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by simple y zeolite/MCM-48 silica assembly. *J. Alloy. Compd.* 583, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.137>.
121. Ahmed, M.H.M., Batalha, N., Mahmudul, H.M.D., & Perkins, G. (2020). A review on advanced catalytic co-pyrolysis of biomass and hydrogen-rich feedstock: insights into synergistic effect, catalyst development and reaction mechanism. *Bioresour. Technol.* 310, 123457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123457>.
122. Lin, X., Kong, L., Ren, X., Zhang, D., Cai, H., & Lei, H. (2021). Catalytic co-pyrolysis of torrefied poplar wood and high-density polyethylene over hierarchical HZSM-5 for mono-aromatics production. *Renew. Energy* 164, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.071>.
123. Wang, S., Li, Z., Bai, X., Yi, W., & Fu, P. (2019). Catalytic pyrolysis of lignin in a cascade dual-catalyst system of modified red mud and HZSM-5 for aromatic hydrocarbon production. *Bioresour. Technol.* 278, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.037>.
124. Das, B., & Mohanty, K. (2019). A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renew. Energy* 143, 1791–1811. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.114>.
125. Chang, G., Shi, P., Guo, Y., Wang, L., Wang, C., & Guo, Q. (2020). Enhanced pyrolysis of palm kernel shell wastes to bio-based chemicals and syngas using red mud as an additive. *J. Clean. Prod.* 272, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122847>.
126. Kelkar, S., Saffron, C.M., Andreassi, K., Li, Z., Murkute, A., Miller, D.J., Pinnavaia, T.J., & Krieger, R.M. (2015). A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. *Appl. Catal. B: Environ.* 174–175, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.020>.
127. Yathavan, B.K., & Agblevor, F.A. (2013). Catalytic pyrolysis of pinyonjuniper using red mud and HZSM-5. *Energy Fuels* 27, 6858–6865. <https://doi.org/10.1021/ef401853a>.
128. Ding K. et al. (2018). Improving hydrocarbon yield via catalytic fast co-pyrolysis of biomass and plastic over ceria and HZSM-5: An analytical pyrolyzer analysis. *Biores Technol* 268, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.108>.
129. Li J. et al. (2015). Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Appl Catal B* 172–173, 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.015>.

130. Wang J. et al. (2017). Co-pyrolysis of bamboo residual with waste tire over dual catalytic stage of CaO and co-modified HZSM-5. *Energy* 133, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.146>.
131. Shafaghat H. et al. (2019). In-situ and ex-situ catalytic pyrolysis/co-pyrolysis of empty fruit bunches using mesostructured aluminosilicate catalysts. *Chem Eng J* 366, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.055>.
132. Rezaei P.S. et al. (2017). In-situ catalytic co-pyrolysis of yellow poplar and high-density polyethylene over mesoporous catalysts. *Energy Convers Manag* 151, 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.073>.
133. Ryu H.W. et al. (2019). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and linear low-density polyethylene over MgO-impregnated catalysts with different acid-base properties. *Chem Eng J*. 373, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.049>.
134. Morais E.K.L. et al. (2019). Catalytic copyrolysis of lignocellulose and polyethylene blends over HBeta zeolite. *Ind Eng Chem Res* 58(16), 6243–6254. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06158>.
135. Veses A. et al. (2020). From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO. *Catalysis Today* 379, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054>.
136. Sanahuja-Parejo O. et al. (2019). Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. *Chem Eng J* 377, 120246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.183>.
137. Sanahuja-Parejo O. et al. (2018). Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tires for the production of drop-in biofuels. *Energy Convers Manag* 171, 1202–1212. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053>.
138. Johansson AC, Sandström L, Öhrman OGW, & Jilvero H. (2018). Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale. *J Anal Appl Pyrol* 134, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.015>.
139. Puy N. et al. (2011). Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manage* 31(6), 1339–1349. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020>.
140. Aylón E, Fernández-Colino A., Navarro M.V., Murillor R., García T., & Mastral A.M. (2008). Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 47(12), 4029–4033. <https://doi.org/10.1021/ie071573o>.
141. Boateng, A.A., & Mullen, C.A. (2013). Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.002>.



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543.42:615.9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25008

Совершенствование подхода к аналитическому контролю мышьяка и его соединений. Апробация на реальных объектах

В.Н. Ракитский¹, Л.Г. Бондарева¹✉, Н.Е. Федорова¹, А.С. Родионов¹

¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора,
Московская область, Мытищи, Россия,
e-mail: lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 23.06.2023 г.; после доработки: 01.11.2023 г.; принята в печать: 01.11.2023 г.

Аннотация – Анализ литературных источников показал наличие «слабых» мест при аналитическом контроле мышьяка в объектах ихтиофауны и водорослях, используемых в пищевой продукции. Для того, чтобы сделать заключение о качестве рыбы необходимо выявление форм нахождения мышьяка: либо неорганическая (наиболее токсичная), либо органические соединения, являющиеся токсически инертными или малотоксичными. В результате проведения мониторинговых исследований было выявлено, что наибольшее валовое содержание мышьяка обнаружено в ламинарии – 1,510 мг/кг, при этом доля неорганической формы самая высокая – до 70,5% от всего количества мышьяка. В других образцах неорганический мышьяк не найден. Во всех исследуемых образцах монометиларсиновая кислота не обнаружена. Доля диметиларсиновой кислоты зависит от среды обитания и источников питания.

Ключевые слова: мышьяк, ВЭЖХ-ИСП-МС, аналитический контроль, элементарноорганические соединения.

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543.42:615.9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25008

Improvement of the approach in the analytical control of arsenic and its compounds. Approbation on real objects

Valerii N. Rakitskii¹, Lydia G. Bondareva¹✉, Nataliya E. Fedorova¹, and Alexander S. Rodionov¹

¹«Federal scientific center of Hygiene» named after F.F. Erisman of the Federal Service of Surveillance in the Sphere of Consumer Rights Protection and Human Welfare, Mytishchi, Moscow Region, Russia, e-mail: lydiabondareva@gmail.com

Received: June 26, 2023; Revised: November 1, 2023; Accepted: November 1, 2023

Abstract – An analysis of literary sources showed the presence of "weak" points in the analytical control of arsenic in fish fauna and algae used in food products. To formulate a conclusion about the quality of fish, it is necessary to identify the forms of arsenic: either inorganic (the most toxic), or organic compounds that are toxically inert or low toxic. As a result of monitoring studies, it was revealed that the highest gross content of arsenic was found in kelp - 1.510 mg / kg, while the share of the inorganic form is the highest - up to 70.5% of the total amount of arsenic. In other samples, inorganic arsenic was not detected. In all the studied samples, no monomethylarsic acid compound was found. The proportion of dimethylarsic acid depends on habitat and food sources.

Keywords: arsenic, HPLC-ICP-MS, analytical control, element-organic compounds.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе человеческого развития вся структура водной экосистемы в большей или меньшей степени подвержена негативному влиянию продуктов жизнедеятельности человека, его производственной деятельности, грубому нарушению санитарных норм и правил относительно среды обитания. Это, в свою очередь, повлияло на уменьшение биоразнообразия, снижение продуктивности растений и животных.

Все загрязнители разделены по классу токсичности, по уровню канцерогенного воздействия, распространенности, частоте встречаемости и т.д. Многие токсиканты, попав в почву, воду или атмосферу, проходят долгий миграционный путь, приводящий их к живому организму, где они способны накапливаться и передаваться дальше. Рано или поздно, но конечным звеном в таком продвижении будут люди, употребляющие продукцию животного происхождения. Одним из наиболее опасных веществ, загрязняющих водную среду, является мышьяк.

Мышьяк (As) – металлоид из группы пниктогенов (элементы V группы периодической таблицы Д.И. Менделеева), который может поступать в водоемы как из природных, так и из антропогенных источников. Мышьяк появляется в водных объектах в основном в результате сочетания природных процессов, таких как реакции выветривания, биологическая активность, вулканические выбросы и речной перенос As-содержащих месторождений полезных ископаемых [1, 2]. Помимо естественных причин, особое внимание уделено антропогенной деятельности, к которым относится использование соединений мышьяка в сельском хозяйстве и животноводстве, а также в горнодобывающей промышленности. Все это является причиной загрязнения подземных и поверхностных вод мышьяком [3].

Мышьяк является канцерогеном класса 1, и отравление человека может происходить при употреблении загрязненной воды или продуктов, выращенных в загрязненных средах (наземная, водная). Неорганическими формами являются трехвалентная – As(III), которая наиболее распространена, и пятивалентная – As(V) [4].

Основные соединения мышьяка в воде, как и сам химический элемент в чистом виде, чрезвычайно токсичны. Они провоцируют развитие хронических заболеваний, могут привести к смерти. В США предельно допустимое содержание мышьяка в воде установлено на уровне 0,01 мг/л. Всемирная

организация здравоохранения (ВОЗ) [5] и Европейская директива 98/83/ЕС [6] также установили рекомендуемое значение 0,01 мг/л As в питьевой воде. В Российской Федерации предельно-допустимая концентрация в воде установлена в СанПин 1.2.3685-21 [7] для общего мышьяка на уровне 0,01 мг/л.

Загрязненную воду нельзя использовать для приготовления пищи, для мытья, полива, поения животных. Контаминация воды мышьяком является одной из наиболее распространенных экологических проблем в мире, что приводит к повышению токсической нагрузки в более чем в 20 странах, таких как Бангладеш, Индия, Чили, Аргентина и Китай [8–10]. Самыми главными источниками мышьяка в продуктах питания являются морепродукты, включая рыбу, моллюски и морские водоросли. Согласно исследованию [11], половина потребления этого элемента приходится на рыбу, несмотря на ее относительно низкий процент общего потребления. В отличие от воды и многих продуктов, где преобладают неорганические формы мышьяка, в объектах морского промысла представлены в основном органические формы.

Так как мышьяк – сильнейший биологический ксенобиотик, при действии которого картина острого отравления рыб нехарактерна, выявлены смертельные концентрации мышьяковистого ангидрида в расчете на As (мг/л) [11]:

- для форели и окуня 15 – 19,
- карася и карпа 19 – 25
- дафний 0,5
- циклопов 1 – 5

Допустимые уровни во всех видах рыбной продукции и мясе морских млекопитающих, в том числе сушеной продукции, согласно ТР/ТС 021-2011 «О безопасности пищевой продукции» [12], для общего мышьяка составляют: 1,0 мг/кг, для пресноводных - в икре и молоки рыб и продуктах из них, аналогах икры и рыбьем жире; для морских рыб, а также в моллюсках, ракообразных, других беспозвоночных, земноводных, пресмыкающихся, водорослях и морских травах – 5,0 мг/кг.

В 2022 г. в Китайской народной республике согласован государственный стандарт, устанавливающий норматив по предельному содержанию именно неорганического мышьяка в рыбе и продуктах из нее и других водных животных в количестве 0,1 мг/кг [13].

В связи с развитием и совершенствованием методов пробоподготовки и детектирования мышьяка и его соединений встает вопрос – как наиболее эффективно провести анализ объектов окружающей среды (вода, водные организмы: водные растения, водоросли, рыбы и пр.), который бы позволил получить достоверные результаты исследований, особенно мониторинговые. Кроме того, все чаще возникает вопрос, связанный с выявлением формы нахождения мышьяка в анализируемых средах.

В Российской Федерации определение концентрации мышьяка в питьевой воде проводится по ГОСТ 4152-89 [14], по ПНД Ф 14.1:2:4.221-06 [15] определяется массовая концентрация общего мышьяка, мышьяка(V) и

мышьяка(III) в водах питьевых, природных, минеральных и сточных. Существует также перечень других методов определения, основанных на различных физико-химических свойствах мышьяка и используемых как в Российской Федерации, так и в мировом научном сообществе [16–19]. Европейский стандарт EN-16278 позволяет определять неорганический мышьяк атомно-абсорбционным методом с генерацией гидридов после проведения твердофазной экстракции (SPE) [20]. Чаще всего определяется валовое содержание элемента. Существует правило, если содержание валового мышьяка выше рекомендованных нормативными документами норм, тогда определяют неорганический мышьяк [13].

Наиболее чувствительными являются гибридные методы. В мировой практике существуют методики определения содержания неорганического мышьяка методом высокоэффективной жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ВЭЖХ-ИСП-МС) [21–23].

Однако все чаще возникает вопрос – в какой форме находится мышьяк? Развитие приборной базы позволяет создавать комплексы гибридных методов, с помощью которых возможно одновременно проводить разделение мышьяка по формам нахождения с последующим детектированием и оценкой доли мышьяка, присутствующего в той или иной форме [4, 24–26]. Тем более это актуально с точки зрения ассимиляции и трансформации мышьяка в трофических цепочках, конечным звеном которых является в том числе и человек.

Целью настоящих исследований явилось развитие гибридной методики разделения и детектирования мышьяка в водной среде и объекте ихтиофауны – морской рыбе, апробация методики на реальных образцах воды и некоторых водных живых организмах (рыба, ламинарии).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Оценка эффективности предлагаемого метода осуществлена на модельных образцах морской воды, промысловой рыбы.

В качестве модельной использовалась бутилированная проба морской воды «Магия Черного моря», которая была приобретена на коммерческой основе (производитель ООО «Агро-Эксим». Забор водных ресурсов произведен на основании договора о водопользовании от 08.07.2019 г. № 00-06.03.00.001-М-ДЗИО-Т-2019-07823-00; Евразийский Экономический Союз, декларация соответствия, дата регистрации 30.12.2019 ЕАЭС № RU Д RU. ПФ 02.В.18762/19). Указанные в Сертификате свойства: pH 7,5-8,4; содержание кислорода 5,6-7,4 мг/г; минерализация 17,6-18,3 г/л; общая щелочность Alk 3,32 мг-экв./л; пробы воды отобраны на расстоянии 5 км от берега и на глубине 10 м и прошли предварительную трехкратную очистку.

В качестве модельного образца рыбы использовали филе, выращенного в искусственных условиях карася [27]. В качестве пищи использовали кормовую смесь, в которой контролировали содержание элементов, в том числе и мышьяка.

Подготовка образцов рыбы и ламинарий. Целую рыбу сразу после отлова замораживали в индивидуальных пластиковых пакетах перед отправкой в лабораторию. Далее рыбу размораживали, разделяли на филе и снимали кожу, за исключением камбалы. Образцы филе камбалы весом приблизительно 200 г каждый были взяты с верхней стороны рыбы с надрезом по обеим сторонам. От центральной линии примерно на 10 см позади головы по направлению к хвосту. Филе каждой отдельной рыбы промывали водой с помощью Merck Milli-Q Integral 5, снабженной дополнительной точкой отбора воды с вспомогательной ступенью фильтрации через фильтр Quantum-ICP (MQ), а затем гомогенизировали с помощью аналитического блендера. Содержание влаги в гомогенизированных образцах определяли с помощью анализатора влажности со стандартной одностадийной процедурой сушки при 105°C. Перед сублимационной сушкой гомогенизированные образцы помещали на полистироловые чашки, тщательно промытые кислотой, и замораживали при температуре не выше –18°C в морозильной камере. Непосредственно перед анализом образцы рыб лиофилизировали в течение 48 ч в вакуумной сублимационной сушилке, а затем измельчали в порошок с помощью аналитической мельницы. Ламинарии отбирали и готовили к определению аналогично пробам рыб.

Усредненную навеску по 1,0 г каждого образца помещали в кварцевый сосуд микроволновой системы пробоподготовки Milestone UltraWave, туда же вносили 5 мл 0,3 М азотной кислоты (азотная кислота Chem-Lab, 65%, a.r.). Затем проводили микроволновую экстракцию при температуре 95°C в течение 90 мин. По окончании процесса разложения сосуда охлаждали до комнатной температуры, экстракт количественно переносили в полипропиленовую центрифужную пробирку. Доводили объем до 50 мл деионизированной водой, полученной при помощи системы очистки воды MQ. Пробирку со смесью центрифугировали при скорости вращения ротора 12000 об/мин в течение 10 мин, затем экстракт фильтровали через мембранный шприцевой фильтр с размером пор 0,45 мкм непосредственно в вials.

Подготовка проб воды. При подготовке проб воды отбирали аликвоту 5 мл, переносили в полипропиленовую пробирку и доводили объем раствора до 50 мл 0,3 М раствором азотной кислоты (азотная кислота Chem-Lab, 65%, a.r.). Далее образцы фильтровали непосредственно в вials через шприцевой фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Подготовленные пробы воды и рыбы анализировали методами (ВЭЖХ-ИСП-МС) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

В качестве системы разделения использован жидкостной хроматограф Agilent 1200 LC, снабженный анионообменной колонкой Hamilton PRP-X-100 длиной 250 мм с внутренним диаметром 4,6 мм и зернением 10 мкм. Температура термостата колонки составила 25°C, скорость потока элюента – 1,2 мл/мин, объем вводимой пробы – 50 мкл. Режим элюирования изократический, в качестве подвижной фазы использован двухосновный фосфатный буфер ((NH₄)₂HPO₄) с концентрацией 9 мМ, доведенный до pH 9,0 раствором аммиака.

Для детектирования общего содержания и форм соединений мышьяка использован масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7800 ICP-MS. Детектирование производилось при следующих условиях: напряжение на RF-генераторе: 1550 W; скорость потока газа-носителя: 1,0 л/мин; содержание кислорода по отношению к скорости потока газа-носителя: 9%; температура распылительной камеры: 2°C; глубина плазмоотбора: 8,0 мм. Детектирование соединений мышьяка проводилось по массе ^{75}As .

Для приготовления внутреннего стандарта использовали исходный многоэлементный раствор (6020 ISS, 10 мкг/мл), содержащий Bi, Li, Ho, In, Rh, Sc, Tb и Y (Inorganic Ventures, Кристиансбург, Вирджиния, США) (200 мкг/л) для определения общего As. Исходный раствор одноэлементного Rh 1000 мкг/мл (Inorganic Ventures, Кристиансбург, Вирджиния, США) использовали в качестве внутреннего стандарта для анализа форм нахождения мышьяка. Для ежедневной оптимизации спектрометра использовали раствор для настройки ICP-MS 7500cs (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США), содержащий 1,0 мкг/л Se, Co, Y. Использовались аргон высокой чистоты (99,999%) и гелий высокой чистоты (99,999%).

Список используемых для количественного определения стандартных образцов представлен в таблице 1.

Валовое содержание мышьяка в модельных пробах воды и рыбы оценивали в том числе и при помощи атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником излучения сплошного спектра ContrAA 800-D. Измерения проводили на длине волны 193,6960 нм, учет неселективного поглощения осуществляли с помощью измерения поглощения на длине волны вблизи атомной линии поглощения. Использован режим коррекции фонового поглощения с использованием референтных спектров.

Таблица 1. Используемые стандартные образцы мышьяка для определения методам ВЭЖХ-ИСП-МС

Table 1. Standard arsenic samples used for determination by HPLC-ICP-MS

Вещество	Используемый стандартный образец	Концентрация
As(III)*	ГСО 7344-96	0,1 мг/мл
ММА**	SRM 3030	17,64 мг/кг±0,15 мг/кг
DMA***	SRM 3031	20,47 мг/кг±0,18 мг/кг
AsB ^{4*}	SRM 3033	19,06 мг/кг±0,27 мг/кг

*арсенит мышьяка (NaAsO_2), ** - монометиларсиновая кислота ($\text{C}_3\text{H}_7\text{AsNa}_2\text{O}_3$),

***диметиларсиновая кислота ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), ^{4*}арсенобентаин ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AsO}_2$).

Измерения проводили при использовании 3 оценочных пикселей. Ввод пробы осуществляли автоматически в кювету, объем вводимой пробы – 20 мкл. Температурный режим ЭТА: высушивание – 20 с при температуре 80°C, 20 секунд при температуре 90°C, 10 секунд при температуре 110°C, озоление – 20 секунд при температуре 350°C и 30 секунд при температуре 550°C, атомизация – 4 секунды при температуре 2200°C, отжиг – 4 секунды при температуре 2450°C.

Исходные растворы соединений мышьяка (1,0 мг/мл) (табл. 1) готовили раздельно растворением соответствующих количеств соединений мышьяка в воде MQ. Конечную смесь промежуточных растворов готовили путем разбавления отдельных рабочих растворов. Градуировочные растворы (0,2 – 100 мг/л) были свежеприготовленными, то есть готовились непосредственно перед анализом. Все исходные растворы хранили в темном месте при температуре 4°C для предотвращения разложения или окисления. Для проверки линейности калибровочных кривых использовали подход, основанный на построении графика постоянного отклика для значений y/x (где y обозначает инструментальный сигнал, а x – концентрация аналитов в стандартном растворе) с применением допустимого отклонения в пределах $\pm 5\%$.

Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel, нормальность распределения оценивалась по критерию Дэвида-Хартли-Пирсона, количественные значения оценивались с помощью средней и ее стандартной ошибки ($C \pm SD$). Статистическая значимость оценивалась с использованием t -критерия Стьюдента, корреляционный анализ проводили с помощью коэффициента корреляции Пирсона, значимость различий оценивалась при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие метода разделения и определения форм нахождения мышьяка в пробах воды и рыбы

Анализ форм нахождения мышьяка включал три этапа: извлечение, разделение и идентификация. Необходимо было использовать комбинацию аналитических методов, чтобы получить достаточную селективность и чувствительность для анализа видообразования. Концентрации и соотношения форм соединений в образце оставались неизменными на этапах подготовки и экстракции. Исходя из этого для нас было крайне важно правильно разработать аналитическую процедуру.

При этом «внутренняя» прослеживаемость, определяемая как достоверность, была обеспечена анализом проб с добавками. Уровень неопределенности для каждого вида мышьяка оценивался в соответствии с подходом «снизу вверх» [28].

Для выделения соединений мышьяка из анализируемых образцов применялся метод экстракции с помощью микроволнового разложения с использованием смеси метанол/вода. Эффективность экстракции (ЭЭ) была подтверждена путем определения общего содержания мышьяка в полученных экстрактах с помощью ААС. Идентифицированы и количественно определены шесть форм мышьяка с использованием ВЭЖХ-ИСП-МС с анионообменной колонкой.

Для достоверности предлагаемого подхода проведены исследования модельных образцов морской воды и рыбы с внесением веществ с суммой общего мышьяка на уровне 0,005 мг/л и 0,01 мг/кг, соответственно. Результаты анализа образцов с внесением на определение общего мышьяка представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты анализа с внесением мышьяка в модельные образцов морской воды и рыбы

Table 2: Results of analysis of model seawater and fish samples

№	Уровень внесения	Полнота извлечения %	Число определений (n)	Средняя полнота извлечения, %	Среднее квадратичное (стандартное) отклонение, %	Диапазон полноты извлечения, %
<i>Вода</i>						
1	0,005 мг/л	92,40 99,50 96,30 94,32 98,80	5	96,24	3,09	92 – 99
<i>Рыба</i>						
1	0,01 мг/кг	88,40 95,30 94,13 89,69 93,11	5	92,13	2,96	88 – 95

В наших исследованиях рассматривались и элементарноорганические соединения, которые имеют отношение к природной среде. Речь идет о соединениях, которые там обнаружены или могут там образовываться, или могут вступать в реакцию или переноситься в окружающей среде.

При использовании гибридного метода ВЭЖХ с ИПС-МС было сделано предположение, что использование аммонийно-фосфатного буфера в сочетании с анионообменной колонкой при реализации анионообменной вариации ВЭЖХ может позволить достичь удовлетворительного разделения детектируемых соединений по базовой линии.

Исследовано влияние pH буфера на качество разделения детектируемых соединений. Установлено, что при работе на нейтральных значениях pH (6,0 - 7,0) достигается качественное разделение всех веществ, за исключением пары AsB-As(III). Хроматограмма, полученная при работе на нейтральных pH, представлена на рисунке 1.

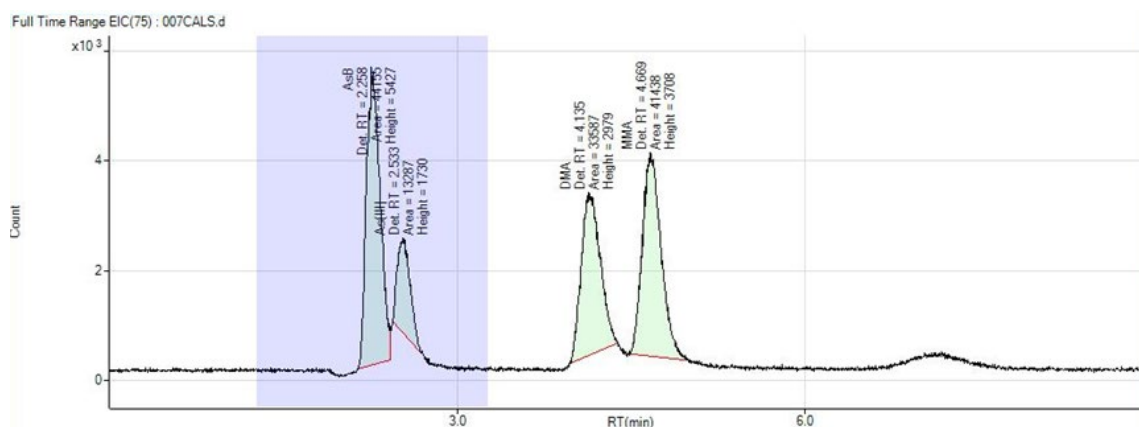


Рис. 1. Хроматограмма смеси стандартных растворов (по 5 мкг/л): As(III), MMA, DMA, AsB при pH = 6,0.

Fig. 1. Chromatogram of the mix standard solutions (5 µg/l): As(III), MMA, DMA, AsB at pH = 6.0.

Влияние неполного разделения на результаты количественного определения мышьяксодержащих соединений удастся нивелировать, благодаря использованию режима интегрирования хроматографического пика по высоте для расчета концентрации.

При повышении pH до 9,0 удастся получить лучшее разделение для исследуемых соединений мышьяка. Полученная хроматограмма представлена на рисунке 2.

Для снижения величины шума на базовой линии, а также устранения влияния полиатомных интерференций $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ использована октопольная ячейка соударения при скорости потока гелия 1,0 мл/мин. Произведен ряд экспериментов для подбора оптимальной скорости потока гелия, на основании которых осуществлен выбор необходимой и достаточной величины в 1,0 мл/мин. При использовании ячейки соударения удалось снизить величину шума в 10 раз.

Исследовано влияние длины линии, соединяющей выход из хроматографической колонки с распылительной камерой масс-спектрометра. Установлено, что при использовании капилляра длиной более 20 см наблюдается снижение отклика детектора и асимметрия хроматографических пиков.

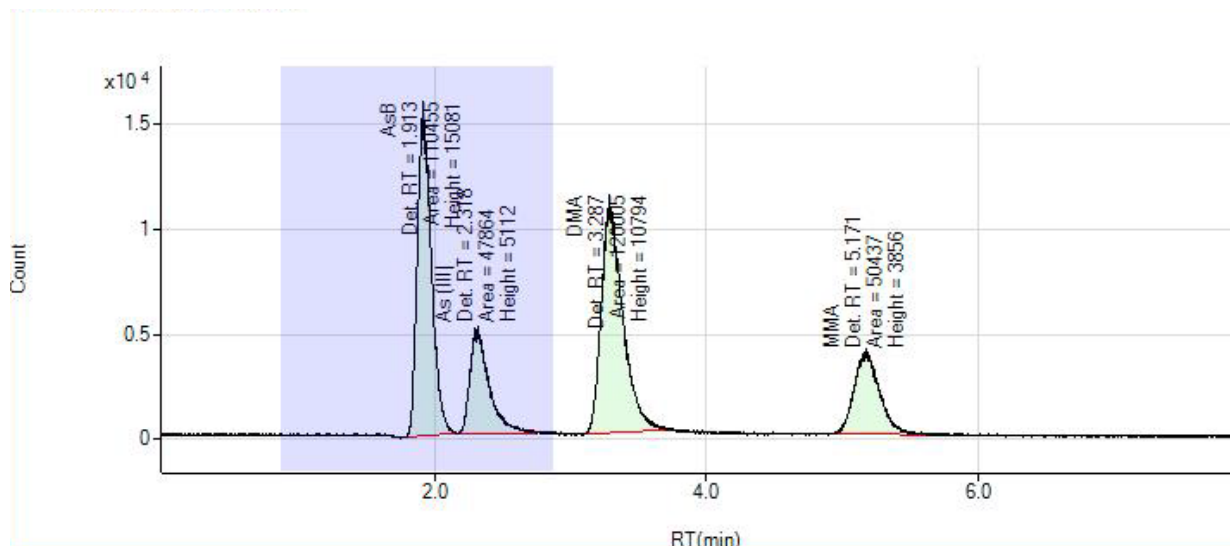


Рис. 2. Хроматограмма смеси стандартных растворов (5 мкг/л): As (III), MMA, DMA, AsB при pH = 9,0.

Fig. 2. Chromatogram of the mix standard solutions (5 µg/l): As (III), MMA, DMA, AsB at pH = 9.0.

На основании данных анализа образцов с внесением по всему диапазону градуировочной зависимости установлены пределы количественного определения соединений общего, органического и неорганического мышьяка на уровне 0,005 мг/л для морской воды и 0,05 мг/кг для рыбы. Несмотря на то, что требования ТР/ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», согласно которому предельно-допустимая концентрация общего мышьяка в филе рыб не должна превышать 1 мг/кг, для пресноводных и 5 мг/кг для морских [12], в своих исследованиях мы усовершенствовали методику, с помощью которой можно было бы удовлетворять и международные стандарты, в частности

требования нормативов, установленных в Китайской Народной Республике по неорганическому мышьяку – 0,1 мг/кг [13]. Проверка чувствительности хроматографической системы при работе на выбранных пределах количественного определения проведена по критерию сигнал/шум $\geq 10:1$.

Для подтверждения значимости количественного определения химических форм мышьяка при экологическом контроле загрязнения объектов окружающей среды проведено сравнение результатов, полученных при исследовании искусственно выращенного образца рыбы с внесением 0,5 мг/кг для каждого соединения AsB, As(III), MMA, DMA, с использованием предлагаемого метода ВЭЖХ-ИСП-МС и традиционного атомно-абсорбционного, при условии того, что суммарное содержание мышьяка по всем формам в этом случае составляет 0,5 мг/кг. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Полученный результат валового содержания мышьяка методом ВЭЖХ-ИСП-МС составлял $0,506 \pm 0,0071$ мг/кг; тогда как внесенное значение составляло 0,5 мг/кг. Расчетное извлечение составило $101,2 \pm 1,7\%$, что подтверждает незначительное влияние матрицы образца. Суммарная неопределенность общего содержания мышьяка оценивалась с учетом следующих источников неопределенности: воспроизводимость измерений, калибровка и извлечение. Расширенная неопределенность ($U[\%]$, $k = 2$), рассчитанная для общего мышьяка методом «снизу вверх», составила 7,1%. Его можно применять во всем диапазоне концентраций 0,05 – 5,0 мг/кг.

Таблица 3. Сравнение результатов анализа модельных образцов рыбы, полученных методами ВЭЖХ-ИСП-МС и ААС

Table 3. Comparison of the results of analyses of model fish samples obtained by HPLC-ISP-MS and AAS methods

Соединение	Уровень внесения, мг/кг	Результаты, мг/кг	
		ВЭЖХ-ИСП/МС	ААС-ЭТА
Валовое содержание As	0,5	$0,506 \pm 0,007$	0,45
AsB	0,5	0,48	
As(III)		0,41	
DMA		0,44	
MMA		0,46	

При определении содержания общего мышьяка методом ААС с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) получено значение содержания общего мышьяка, составляющее $\sim 90\%$ от внесенного. Таким образом, при определении содержания мышьяка в биологических объектах, в частности рыбе, необходимо учитывать вклад эффекта матрицы.

Апробация методики на реальных образцах воды, рыбы и водорослей ламинарии

Исследовались образцы воды, отобранные в ходе экспедиций в 2019-2022 г., в Черном море (район г. Сочи), Охотском море (район г. Магадан), Японском

море (район г. Находка), Азовском море (район г. Таганрог), а также в водохранилищах: реки Енисей - Красноярское (населенный пункт Приморск), и реки Ангара - Богучанское (район г. Козинск). Все образцы воды были собраны в полиэтиленовые бутылки, предварительно очищенные моющим средством свободным от металлов, промытые деионизированной водой, затем выдержанные в 5% азотной кислоте в течение 24 ч и, наконец, еще раз промытые деионизированной водой. После сбора пробы сразу доставляли в холодильной камере в лабораторию, где их замораживали вплоть до проведения анализа по определению содержания общего мышьяка и его соединений (табл. 4).

Кроме того, исследовались образцы промысловых видов рыб, выловленных в пунктах отбора проб воды (табл. 4) и морские водоросли ламинария (*Laminaria*), которые были отобраны в Японском и Охотском морях (табл. 4): Черное море – тюлька (*Clupeonella*), черноморский бычок (*Gobiidae*), черноморская камбала – калкан (*Scophthalmus maeoticus*); Азовское море: кефаль (*Mugil*), хамса (*Engraulis encrasicolus*), судак (*Sander lucioperca*); Охотское море – минтай (*Gadus chalcogrammus*), навага (*Eleginus gracilis*), горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha*); Японского моря – голец (*Salvelinus alpinus*), камбала (*Pleuronectes platessa*), терпуг (*Hexagrammidae*); водохранилища реки Енисей – окунь (*Perca fluviatilis*), ряпушка (*Coregonus sardinella*), щука (*Esox lucius*); водохранилище реки Ангара – лещ (*Abramis brama*), окунь (*Perca fluviatilis*), омуль (*Coregonus autumnalis*). Проанализировано по 10 – 15 образцов каждого вида рыб.

Все результаты представлены непосредственно для свежего продукта, за исключением результатов по ламинарии, которые пересчитывались на сухую массу.

В пресной воде содержание мышьяка находилось на уровне 0,005 – 0,006 мг/л. Содержание мышьяка в морской воде находилось на уровне допустимой нормы с вариацией содержания на уровне погрешности. На наш взгляд, это связано с тем, что морская вода сама по себе имеет сложный химический состав. Кроме того, в моря впадают реки, которые несут какое-то количество мышьяка в различных физико-химических формах и агрегатных состояниях (взвеси, истинные растворы, растительные остатки с накопленным мышьяком и пр.), что способствует увеличению содержания мышьяка в морской воде.

Общее содержание мышьяка колебалось от $0,254 \pm 0,021$ мг/кг ($n = 10$) в образцах рыбы, выловленной в пресноводных водоемах, до $1,510 \pm 0,080$ мг/кг ($n = 10$) в – ламинариях. Результаты этого исследования также согласуются с литературными данными о том, что морские водоросли имеют самые высокие общие концентрации мышьяка в морской пищевой сети [29], донные рыбы (например, бычки) содержат больше мышьяка, чем пелагические рыбы (например, лососевые, окунь, лещ), а хищные виды (например, судак, щука) содержат промежуточное значение содержания мышьяка, со значительными вариациями между видами и внутри вида. На наш взгляд это связано с источником питания (хищные виды рыб, донные виды рыб) и со средой

обитания (водный придонный слой, верхний и срединный слои водного потока).

Таблица 4. Содержание общего мышьяка в пробах воды, рыб и водорослях

Table 4. Content of total As in water, fish and seaweed

№	Содержание общего As				
	мг/л	мг/кг			
Черное море					
1	Вода	Рыбы			
		Тюлька	Черноморский бычок	Черноморская камбала	
	0,015±0,004	0,258±0,034	0,587±0,103	0,683±0,115	
Азовское море					
2	Вода	Рыбы			
		Кефаль	Хамса	Судак	
	0,012±0,002	0,254±0,041	0,265±0,029	0,416±0,054	
Охотское море					
3	Вода	Рыбы			Водоросль
		Минтай	Навага	Горбуша	Ламинария
	0,011±0,002	0,301±0,029	0,259±0,028	0,294±0,027	1,510±0,080
Японское море					
4	Вода	Рыбы			Водоросль
		Голец	Камбала	Терпуг	Ламинария
	0,012±0,003	0,307±0,041	0,672±0,59	0,402±0,041	1,498±0,074
Водохранилище реки Енисей					
5	Вода	Рыбы			
		Окунь	Ряпушка	Щука	
	0,005±0,002	0,368±0,024	0,254±0,021	0,454±0,038	
Водохранилище реки Ангара					
6	Вода	Рыбы			
		Лещ	Окунь	Омуль	
	0,006±0,002	0,267±0,027	0,350±0,031	0,289±0,021	

Для анализа состава мышьяка в исследуемых видах рыб использовали два метода экстракции. Для анализа неорганического As использовали метод экстракции с использованием разбавленной азотной кислоты, основанный на европейском стандарте [30]. Окисляющие кислотные условия, используемые в методе, могут разлагать и изменять целостность других видов мышьяка, присутствующих в образцах. Для определения других гидрофильных соединений мышьяка использовали метод водной экстракции, так как он сохранял целостность видов мышьяка. Все образцы были проверены на наличие ММА, который не был обнаружен ни в одном из исследуемых материалов. Поэтому ММА был выбран в качестве внутреннего стандарта для количественного определения соединений мышьяка.

Максимальное содержание неорганического As было обнаружено в ламинариях из Японского и Охотского морей – $1,065 \pm 0,020$ мг/кг. Однако и эти значения не превышали нормативы, установленные в РФ [12]. Эти образцы также экстрагировали методом водной экстракции для сравнения

эффективности экстракции. Методом водной экстракции получено значение содержания неорганического As $1,054 \pm 0,030$ мг/кг. Сравнение с методом экстракции с использованием разбавленной азотной кислоты не показало каких-либо статистически значимых различий в полученных результатах. В дальнейшем нами использовалась процедура мягкой экстракции водой.

Относительные пропорции видов мышьяка в исследованных видах рыб и ламинариях в процентах показаны в таблице 5.

Таблица 5. Распределение мышьяка по формам нахождения в образцах рыб и ламинарий, в отношении к содержанию общего мышьяка, %

Table 5. Distribution of arsenic by forms of occurrence in fish and kelp samples, in relation to the content of total arsenic, %

№	Образец	Соединения мышьяка, %			
		As(III)	AsB	DMA	ММА
1	Тюлька	н.о.	20	0,5	н.о.
2	Черноморский бычок	н.о.	12	2,3	н.о.
3	Черноморская камбала-калкан	н.о.	13	2,5	н.о.
4	Кефаль	н.о.	21	0,7	н.о.
5	Хамса	н.о.	23	0,6	н.о.
6	Судак	н.о.	45	1,4	н.о.
7	Минтай	н.о.	31	1,0	н.о.
8	Навага	н.о.	37	0,8	н.о.
9	Горбуша	н.о.	23	6,9	н.о.
10	Голец	н.о.	29	7,0	н.о.
11	Камбала	н.о.	13	3,0	н.о.
12	Окунь терпуг	н.о.	41	1,7	н.о.
13	Окунь	н.о.	74	0,2	н.о.
14	Ряпушка	н.о.	76	0,3	н.о.
15	Щука	н.о.	78	0,2	н.о.
16	Лещ	н.о.	68	0,3	н.о.
17	Омуль	н.о.	79	0,3	н.о.
18	Ламинарии	70,5	н.о.	< 0,2	н.о.

Гидрофильные соединения мышьяка составляют от 10% до 95% от общего количества элемента в исследуемых материалах. ДМА является единственным видом мышьяка, присутствующим во всех типах исследуемых рыб и ламинарии, который также был обнаружен в следовых количествах в отношении к общему содержанию мышьяка, то есть в диапазоне от $\sim 0,2\%$ в видах рыб, выловленных в пресноводных водоемах, до $\sim 7\%$ в лососевых, выловленных в морях, относящихся к бассейну Тихого океана. Для всех других образцов в этом исследовании уровень ДМА составлял от 0,5% до 3% от

общего содержания мышьяка. При этом в ламинарии содержание ДМА составляло менее 0,2% от общего количества мышьяка. Вероятно, это связано с тем, что в водорослях менее выражена трансформация в том числе и мышьяка из-за отличных от рыб процессов физиологии.

Известно, что в морских организмах неорганический мышьяк может подвергаться биоконверсии в метилированные соединения, такие как ММА или арсенобетайн (AsB) [1, 2, 4, 31]. Поэтому AsB обнаружен у всех протестированных высших трофических организмов, но отсутствовал у ламинарии. На долю AsB приходится 13% общего содержания мышьяка в донных рыбах, 79% в пресноводных рыбах и 47% в лососе. В других видах исследуемых видов рыб содержание AsB варьируется в пределах 20 – 45%.

Остальные соединения мышьяка не были идентифицированы, в виду ограниченности лабораторных ресурсов.

Основываясь на прогнозируемом уровне воздействия мышьяка в пище и ожидаемом метаболизме, маловероятно, что мышьяк в пище может значительно способствовать канцерогенным эффектам, связанным с мышьяком. Это связано с тем, что основная часть мышьяка в морепродуктах находится в виде AsB, который не токсичен с $LD_{50} > 10\ 000$ мкг/г и быстро выводится из организма в неизменном виде с продуктами жизнедеятельности [31, 32].

Результаты этих исследований показывают, что водоросли имеют самое высокое общее содержание мышьяка $1,510 \pm 0,080$ мг/кг. Все остальные образцы исследуемых рыб в этом исследовании имели общее содержание мышьяка ниже 0,60 мг/г. С другой стороны, содержание токсичного неорганического мышьяка в этих образцах морепродуктов колеблется от $<0,005$ до 0,027 мг/кг.

Таким образом, содержание общего мышьяка как мера неоднозначна. При отсутствии анализа форм нахождения и допущение, что общее содержание мышьяка составляет 100%, неверно делать следующие выводы:

1. что ламинарии опасны с точки зрения общего содержания в них мышьяка, без данных о форме нахождения, так как почти весь мышьяк в них не токсичен;
2. что виды донных и хищных видов рыб накапливают значительные количества мышьяка в виду их пищевых особенностей, и в этом случае большая часть элемента находится в виде токсикологически инертных соединений, например, в виде AsB, который, как известно, не токсичен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение различных химических форм элементов входит в число наиболее актуальных задач для аналитических и экологических лабораторий. Наименее изучен вопрос определения и нормирования мышьяка и его видовых форм, с чем связано стремительно растущее число публикаций в этой области.

При анализе литературных источников, установлено, что наиболее чувствительным методом, обладающим высокой точностью, селективностью и воспроизводимостью, является метод ВЭЖХ-ИСП-МС в вариантах ионообменной ион-парной обращено-фазовой хроматографии. К основным

достоинствам метода можно отнести ультранизкие пределы количественного определения, незначительное влияние матричных и инструментальных интерференций, возможность использования простых и экспрессных процедур пробоподготовки.

В этих исследованиях мы обратили внимание на гидрофильные соединения мышьяка, которые составляют основную часть видов мышьяка в исследуемых материалах, за исключением ламинарии – морской водоросли, употребляемой в пищу. Поскольку не все виды мышьяка экстрагировались в водной фазе во всех исследуемых материалах, необходимо охарактеризовать и количественно определить неизвестную фракцию мышьяка, чтобы установить уровень риска.

Описанные методические подходы определения мышьяка и его распределение по формам нахождения апробировано на большой выборке объектов ихтиофауны, как морской, так и пресноводной, также на морских водорослях ламинарии. Наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными при исследованиях объектов морской и пресноводной экосистем на мировом уровне.

Хотелось быть еще раз подчеркнуть, что принимать решение по уровню токсичности мышьяка, обнаруженного в рыбе или морских водорослях можно только после выявления форм нахождения этого элемента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Отраслевой программы Роспотребнадзора, регистрационный номер 121090800090-4 (фундаментальные исследования).

ACKNOWLEDGMENT

The work was supported in part by the Industry Program of Rosпотребнадзор, registration number 121090800090-4 (basic research).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Немова Н.Н., Высоцкая Р.У. (2004). *Биохимическая индикация состояния рыб*. М.: Наука, 215 с.
2. Fowler B. A., Chou C. S. J., Jones R. L., & Chen C.J. (2007). *Handbook of the toxicology of metals (3rd ed.)*. Burlington: Elsevier.
3. Komorowicz I., & Barańkiewicz D. (2016). Determination of total arsenic and arsenic species in drinking water, surface water, wastewater, and snow from Wielkopolska, Kujawy-Pomerania, and Lower Silesia provinces, Poland. *Environ Monit Assess*, 188(9), 504(2016).
<https://doi.org/10.1007/s10661-016-5477-y>.
4. Cima F., Craig P., & Harrington Ch. (2003). *Organometallic compounds in the environment*. USA: John Wiley & Sons Ltd, Inc. <https://doi.org/10.1002/0470867868.ch3>.

5. World Health Organization (2011). Guidelines for drinking water quality, 4th ed. Switzerland: WHO.
6. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. (1998). *Official Journal of the European Communities*, L 330/32, 32 p.
7. СанПин 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания, 2021. 677 с.
8. Mandal B., & Suzuki K. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
9. Paikaray S. (2012). Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism. *Rev. Environ. Sci. Biol.*, 11, 289–303. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9281-z>.
10. Villaescusa I., & Bollinger J. (2008). Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev. Environ. Sci. Biol.*, 7, 307–323. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9138-7>.
11. Akter K., Owens G., & Davey D. (2005). Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 184, 97–149. https://doi.org/10.1007/0-387-27565-7_3.
12. ТР/ТС 021-2011 «О безопасности пищевой продукции», 2011. 242 с.
13. GB 2752-2022. China Releases the Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods https://www.fsis.usda.gov/sites/default/files/media_file/2021-02/GB-2762-2017.pdf (дата обращения 15.05.2023).
14. ГОСТ 4152-89. ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Метод определения массовой концентрации мышьяка, 1991. 7с.
15. ПНД Ф 14.1:2:4.221-06. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах воды питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной методом инверсионной вольтамперометрии, 2006. 22 с.
16. Sanchez-Rodas D., Corns W., Chen B., & Stockwel P. (2010). Atomic fuorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 933–946. <https://doi.org/10.1039/B917755H>.
17. Fiket Z., Roje V., Mikac N., & Kniewald G. (2007). Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croat. Chem. Acta*, 80, 91–100.
18. Jackson B. P., Liba A., & Nelson J. (2015) Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 1179–1183. <https://doi.org/10.1039/C4JA00310A>
19. Magnusson B., & Ornemark U. (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.
20. EN 16278:2012. Animal feeding stuffs - Determination of inorganic arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) after microwave extraction and separation by solid phase extraction (SPE), 2012. 18 p. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/50782c2f-939f-4316-85d3-9f3fa4c7306a/en-16278-2012> (дата обращения 05.08.2023).
21. Jin, P., Liang, X., Xia, L., Jahouh, F., Wang, R., Kuang, Y., & Hu, X. (2016). Determination of 20 trace elements and arsenic species for a realgar-containing traditional Chinese medicine Niu Huang Jiedu tablets by direct inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasm. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 33, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.09.006>.
22. Komorowicz I., Sajnog A., Barakiewicz D. (2019). Total arsenic and arsenic species determination in freshwater fish by ICP-DRC-MS and HPLC/ICP-DRC-MS techniques. *Molecules*, 24(3). <https://doi.org/10.3390/molecules24030607>.

23. Yu X., Deng T., Guo Y., & Wang Q. (2014). Arsenic species analysis in freshwater using liquid chromatography combined to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 83–88. <https://doi.org/10.1134/S1061934814010146>.
24. Hirano S., Kobayashi Y., Cui X., Kanno S., Hayakawa T., & Shraim A. (2004). The accumulation and toxicity of methylated arsenicals in endothelial cells: important roles of thiol compounds. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 198, 458 – 467. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.023>.
25. Karadjova I., Slavekova V., & Tsalev D. (2008). The biouptake and toxicity of arsenic species on the green microalga *Chlorella salina* in seawater. *Aquat. Toxicol.*, 87, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.02.006>.
26. Petrick J., Ayala-Fierro F., Cullen W., Carter D., & Vasken A. (2000). Monomethylarsonous acid (MMA III) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 163, 203–207. <https://doi.org/10.1006/taap.1999.8872>.
27. Bondareva L. (2018) *Tritium in the freshwater ecosystem of the Yenisei River: behavior, accumulation, and transformation*. In: *Tritium: Advance in Research and Application*. New York: Nova Science Publishers. (pp. 47–98).
28. GUM. The Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2004. 30 p.
29. Jan A., Benford D., Boobis A., & Ceccatelli S. Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA Journal*, 7(10), 1351. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1351>.
30. BS EN 16802:2016. Foodstuffs. Determination of elements and their chemical species. Determination of inorganic arsenic in foodstuffs of marine and plant origin by anion-exchange HPLC-ICP-MS, 2016. 18 p. <https://www.en-standard.eu/bs-en-16802-2016-foodstuffs-determination-of-elements-and-their-chemical-species-determination-of-inorganic-arsenic-in-foodstuffs-of-marine-and-plant-origin-by-anion-exchange-hplc-icp-ms/> (дата обращения 05.08.2023).
31. Kenyon E.M., & Hughes M.F. (2001). A concise review of the toxicity and carcinogenicity of dimethylarsinic acid. *Toxicology*, 160, 227–236. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00458-3](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00458-3).
32. Kaise T., Watanabe S., & Itoh K. (1985) The acute toxicity of arsenobetaine. *Chemosphere*, 14, 1327–1332. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90153-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90153-5)

References:

1. Nemova N.N., & Vysotskaya R.U. (2004). *Biochemical indication of fish condition*. M.: Nauka, 215 p. (in Russ.)
2. Fowler B. A., Chou C. S. J., Jones R. L., & Chen C.J. (2007). *Handbook of the toxicology of metals (3rd ed.)*. Burlington: Elsevier.
3. Komorowicz I., & Barańkiewicz D. (2016). Determination of total arsenic and arsenic species in drinking water, surface water, wastewater, and snow from Wielkopolska, Kujawy-Pomerania, and Lower Silesia provinces, Poland. *Environ Monit Assess*, 188(9), 504(2016). <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5477-y>.
4. Cima F., Craig P., & Harrington Ch. (2003). *Organometallic compounds in the environment*. USA: John Wiley & Sons Ltd, Inc. <https://doi.org/10.1002/0470867868.ch3>.
5. World Health Organization (2011). *Guidelines for drinking water quality*, 4th ed. Switzerland: WHO.
6. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. (1998). *Official Journal of the European Communities*, L 330/32, 32 p.
7. SanPin 1.2.3685-21. Hygienic norms and requirements to ensure safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans, 2021. 677 p. (in Russ.).
8. Mandal B., & Suzuki K. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0).

9. Paikaray S. (2012). Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism. *Rev. Environ. Sci. Biol.*, 11, 289 – 303. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9281-z>.
10. Villaescusa I., & Bollinger J. (2008). Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev. Environ. Sci. Biol.*, 7, 307–323. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9138-7>.
11. Akter K., Owens G., & Davey D. (2005). Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 184, 97–149. https://doi.org/10.1007/0-387-27565-7_3.
12. TR/TS 021-2011 «On Food Safety», 2011. 242 p. (in Russ.).
13. GB 2752-2022. China Releases the Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods https://www.fsis.usda.gov/sites/default/files/media_file/2021-02/GB-2762-2017.pdf (accessed 15.05.2023).
14. GOST 4152-89. Drinking water. Method for determination of arsenic mass concentration, 1991. 7 p. (in Russ.).
15. PND F 14.1:2:4.221-06. Methodology for measuring the mass concentration of arsenic and mercury ions in drinking, mineral drinking, natural and waste water samples by the inversion voltammetry method, 2006. 22 p. (in Russ.).
16. Sanchez-Rodas D., Corns W., Chen B., & Stockwel P. (2010). Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 933–946. <https://doi.org/10.1039/B917755H>.
17. Fiket Z., Roje V., Mikac N., & Kniewald G. (2007). Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croat. Chem. Acta*, 80, 91–100.
18. Jackson B. P., Liba A., & Nelson J. (2015) Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 1179–1183. <https://doi.org/10.1039/C4JA00310A>.
19. Magnusson B., & Ornemark U. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*.
20. EN 16278:2012. Animal feeding stuffs - Determination of inorganic arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) after microwave extraction and separation by solid phase extraction (SPE), 2012. 18 p. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/50782c2f-939f-4316-85d3-9f3fa4c7306a/en-16278-2012> (accessed 05.08.2023).
21. Jin, P., Liang, X., Xia, L., Jahouh, F., Wang, R., Kuang, Y., & Hu, X. (2016). Determination of 20 trace elements and arsenic species for a realgar-containing traditional Chinese medicine Niu Huang Jiedu tablets by direct inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasm. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 33, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.09.006>.
22. Komorowicz I., Sajhóg A., & Barańkiewicz D. (2019). Total arsenic and arsenic species determination in freshwater fish by ICP-DRC-MS and HPLC/ICP-DRC-MS techniques. *Molecules*, 24(3). <https://doi.org/10.3390/molecules24030607>.
23. Yu X., Deng T., Guo Y., & Wang Q. (2014). Arsenic species analysis in freshwater using liquid chromatography combined to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 83–88. <https://doi.org/10.1134/S1061934814010146>.
24. Hirano S., Kobayashi Y., Cui X., Kanno S., Hayakawa T., & Shraim A. (2004). The accumulation and toxicity of methylated arsenicals in endothelial cells: important roles of thiol compounds. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 198, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.023>.

25. Karadjova I., Slavekova V., & Tsalev D. (2008). The biouptake and toxicity of arsenic species on the green microalga *Chlorella salina* in seawater. *Aquat. Toxicol.*, 87, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.02.006>.
26. Petrick J., Ayala-Fierro F., Cullen W., Carter D., & Vasken A. (2000). Monomethylarsonous acid (MMA III) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 163, 203–207. <https://doi.org/10.1006/taap.1999.8872>.
27. Bondareva L. (2018) *Tritium in the freshwater ecosystem of the Yenisei River: behavior, accumulation, and transformation*. In: *Tritium: Advance in Research and Application*. New York: Nova Science Publishers. (pp. 47–98).
28. GUM. The Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2004. 30 p.
29. Jan A., Benford D., Boobis A., & Ceccatelli S. Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA Journal*, 7(10), 1351. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1351>.
30. BS EN 16802:2016. Foodstuffs. Determination of elements and their chemical species. Determination of inorganic arsenic in foodstuffs of marine and plant origin by anion-exchange HPLC-ICP-MS, 2016. 18 p. <https://www.en-standard.eu/bs-en-16802-2016-foodstuffs-determination-of-elements-and-their-chemical-species-determination-of-inorganic-arsenic-in-foodstuffs-of-marine-and-plant-origin-by-anion-exchange-hplc-icp-ms/> (accessed 05.08.2023)
31. Kenyon E.M., & Hughes M.F. (2001). A concise review of the toxicity and carcinogenicity of dimethylarsinic acid. *Toxicology*, 160, 227–236. [https://doi.org/10.1016/S0300-83X\(00\)00458-3](https://doi.org/10.1016/S0300-83X(00)00458-3).
32. Kaise T., Watanabe S., & Itoh K. (1985) The acute toxicity of arsenobetaine. *Chemosphere*, 14, 1327–1332. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90153-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90153-5).

Выявление фальсификаций меда на основе физико-химического анализа

Д. В. Грузнов¹✉, О. А. Грузнова², А. В. Лобанов^{2,3}, А. Б. Сохликов¹

¹Всероссийский 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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 04.07.2023 г., после доработки: 01.11.2023 г., принята в печать: 01.11.2023 г.

Аннотация – Натуральный пчелиный мед – ценный пищевой продукт, пользующийся большой популярностью во многих странах мира. Однако, высокий спрос на него привел к учащению случаев фальсификаций. В России наиболее распространенными и сложными для выявления представляются два фальсификата – «искусственный мед» и «сахарный мед». В соответствии с требованиями нормативной документации (НД) их определение основывается на физико-химическом анализе, что, к сожалению, не всегда дает возможность получить достоверные результаты. Согласно литературным данным, о качестве меда позволяют также судить такие показатели, как уровень активности каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы, а также концентрация пероксида водорода (H_2O_2). В статье приведены данные по определению возможности выявления указанных фальсификатов на основе оценки физико-химических показателей, рекомендованных НД, и дополнительных критериев, с целью повышения объективности получаемых результатов. Полученные данные сравнивались как с критериями НД, так и с физико-химическими показателями задействованных в экспериментах образцов натурального гречишного меда. Было установлено, что фальсификат «искусственный мед» не соответствовал требованиям НД по всем параметрам кроме содержания влаги. Также, была детектирована низкая ферментативная активность и концентрация H_2O_2 (в 74 раза меньше, чем в натуральном меде). Другой фальсификат – «сахарный мед», в целом, по всем критериям соответствовал НД, поэтому его выявление было более сложным. Активность ферментов хотя и была снижена, но не столь значительно. К наиболее показательным параметрам можно было отнести только низкую концентрацию H_2O_2 (в 7,1 раза меньше, чем в натуральном меде). Кроме того, недостаточное содержание H_2O_2 в фальсификатах обуславливало существенное снижение их антибактериальной активности в отношении *Escherichia coli* (штамм 1257) и *Staphylococcus aureus* (штамм 209-P). Таким образом, концентрация H_2O_2 – важный показатель натуральности меда, его использование может быть целесообразным при подозрении на фальсификацию в качестве дополнительного критерия.

Ключевые слова: фальсификации меда, сахара, ферменты, 5-гидроксиметилфурфураль, пероксид водорода (H₂O₂).

Chemical safety of food products

UDC 543.6 + 638.166

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25009

Detection of honey adulterations based on physicochemical analysis

Dmitry V. Gruznov¹✉, Olga A. Gruznova², Anton V. Lobanov^{2,3}, and Alexey B. Sokhlikov¹

¹All-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

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

Received: July 4, 2023; Revised: November 1, 2023; Accepted: November 1, 2023

Abstract – Natural bee honey is a valuable food product, which is very popular in many countries around the world. However, the high demand for it has led to the increase in adulteration cases. In Russia, two adulterations seem to be the most common and difficult to detect – “artificial honey” and “sugar honey”. In accordance with the requirements of State Standards, their detection is based on physicochemical analysis, which, unfortunately, doesn’t always make it possible to obtain reliable results. According to the literature data, the quality of honey can also be evaluated by such indicators as catalase and D-glucose-1-oxidase activity, as well as the concentration of hydrogen peroxide (H₂O₂). The article presents data on determining the possibility of identifying these adulterations based on the evaluation of physicochemical parameters recommended by State Standards, and additional criteria, in order to increase the objectivity of the obtained results. The obtained data were compared both with State Standards criteria and with physicochemical parameters of natural buckwheat honey samples involved in this experiment. It was found that “artificial honey” didn’t meet the requirements of State Standards in all parameters except for moisture content. Also, low enzymatic activity and concentration of H₂O₂ (74 times less than in natural honey) was detected. Another adulteration “sugar honey” according to all criteria met State Standards, so its identification was more difficult. The enzyme activity was slightly reduced. Only a low H₂O₂ concentration could be attributed to the manifesting indicators (7.1 times less than in natural honey). Thus, the obtained data made it possible to conclude that it is expedient to use the measurement of H₂O₂ concentration as the additional parameter in case of suspected honey adulterations. In addition, the insufficient H₂O₂ content in honey adulterations caused the significant decrease in their antibacterial activity against *Escherichia coli* (strain 1257) and *Staphylococcus aureus* (strain 209-P). Thus, the H₂O₂ concentration is the important indicator of honey naturalness, its use may be appropriate as the additional criterion in case of falsification suspicion.

Key words: honey adulterations, sugars, enzymes, 5-hydroxymethylfurfural, hydrogen peroxide (H₂O₂).

ВВЕДЕНИЕ

Натуральный мед – основной продукт пчеловодства, вырабатываемый пчелами из нектара цветков или пади, и обладающий уникальными питательными свойствами, а также биологической активностью [1, 2]. Ценность меда обусловлена входящими в его состав моно-, ди- и трисахаридами, белками, аминокислотами, ферментами, витаминами, кислотами, флавоноидами и другими компонентами [3, 4]. Сладкий вкус позволяет широко использовать его в качестве подсластителя при производстве продуктов питания и лекарственных средств [5]. Поэтому во многих странах мира спрос на мед довольно высок, что делает его, с одной стороны, очень прибыльным экономическим товаром, а с другой, – объектом фальсификации [6].

Под понятием «фальсификация» принято понимать реализацию под видом натурального продукта различных подделок, обладающих не только низкими питательными свойствами, но и содержащих, в ряде случаев, опасные для здоровья потребителя вещества. По данным зарубежных исследователей, наиболее распространенной из незаконных практик является добавление сиропов из кукурузы, клена, риса, винограда, а также инвертного сахара [7–9].

Для качественного и количественного определения примесей сиропов разрабатываются и применяются аналитические методы. Так, J. Cárdenas-Escudero с соавт. сообщали об успешном использовании инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье-спектроскопии) [10]. F. Dranca с соавт. проводили выявление фальсификатов с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [11]. Также, определенный интерес представляет импедансная спектроскопия переменного тока, широко используемая для оценки качества пищевых продуктов, включая и мед [12–14]. В последнее время, для детекции различных ксенобиотиков, в том числе и указанных выше примесей, хорошо зарекомендовали себя различные модификации хроматографических и спектральных методов [15–21].

В России, на протяжении многих лет, наиболее распространенными и сложными для выявления представляются следующие фальсификаты:

- «искусственный мед», производимый из подвергнутой ферментативному гидролизу сахарно-медовой смеси;
- «сахарный мед», получаемый подкормкой пчел сахарным сиропом в период медосбора [22–25].

Следует отметить, что по органолептическим показателям (внешний вид, аромат, вкус) данные фальсификаты, как правило, существенно не отличаются от натурального меда. Их определение основывается на физико-химическом анализе в соответствии с требованиями нормативной документации (НД), что, к сожалению, не всегда дает возможность получить достоверные результаты. Однако, согласно литературным данным, о качестве меда позволяют также судить такие показатели, как концентрация пероксида водорода (H_2O_2) и уровень активности ферментов – каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы [24, 26, 27].

Таким образом, целью настоящей работы стало определение возможности выявления фальсификатов по комплексной оценке физико-химических показателей, рекомендованных НД, и указанных выше дополнительных

критериев, что позволило бы, в итоге, повысить объективность получаемых данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования являлись образцы гречишного меда (*Fagopyrum esculentum* Moench.), отобранные в Воронежской, Курской и Ростовской областях ($n = 22$) в период 2021 – 2022 гг., а также образцы фальсификатов: «искусственный мед» ($n = 12$) и «сахарный мед» ($n = 12$).

Фальсификат «искусственный мед» получали путем ферментативного гидролиза сахарозы, для чего были взяты сахароза, питьевая вода и натуральный гречишный мед в соотношении 5:2:1 (мас.%), а также уксусная кислота в количестве 0,4 г/кг сахарно-медовой смеси. Полученную смесь выдерживали в термостате при температуре 37 ± 1 °C в течение 1 мес.

Фальсификат «сахарный мед» был получен на экспериментальной пасеке ВНИИВСТЭ – филиала ФГБНУ ФНИЦ ВИЭВ РАН в результате подкормки семей пчел сахарным сиропом в концентрации 50% (мас.%) в период медосбора (июль 2022 г.).

Палинологический анализ

Пыльцевой состав образцов меда подтверждали с помощью палинологического анализа в соответствии с действующим ГОСТ 31769-2012. Микроскопию проводили с использованием тринокулярного микроскопа AmScope T390C («AmScope», КНР). Для получения фотографического изображения пыльцы использовали цифровую камеру Levenhuk M1000 PLUS («Levenhuk», США).

Методы исследования образцов меда по физико-химическим показателям

Определение массовой доли воды проводили по ГОСТ 31774-2012, 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ) – по ГОСТ 31768-2012, содержания сахаров (глюкозы, фруктозы и сахарозы) – по ГОСТ 32167-2013, свободной кислотности – по ГОСТ 32169-2013, диастазного числа – по ГОСТ 34232-2017.

Определение активности каталазы, D-глюкозо-1-оксидазы и концентрации H_2O_2

Определение активности каталазы выполняли в соответствии с методикой, разработанной А.В. Аганиным [24]. Исследование активности D-глюкозо-1-оксидазы проводили по методу, подробно изложенному в работе I. Flanjak и соавт. [27]. H_2O_2 детектировали с помощью спектрально-иодометрического метода [20].

Бактериальный тест

Антибактериальную активность исследуемых образцов меда определяли, используя метод диффузии в агар с микроорганизмами суточных тест-культур: *Escherichia coli* (штамм 1257), и *Staphylococcus aureus* (штамм 209-P). Из смыва каждой культуры готовили суспензию с количеством микробных клеток

в 1 мл равном 10^4 (количество устанавливалось по стандарту мутности) и высевали ее в предварительно подготовленные стерильные чашки Петри с МПА с лункой в центре (6 чашек на каждую пару микроорганизм-образец меда), в которые помещались образцы натурального и фальсифицированного меда весом $0,1 \pm 0,01$ г. Посевы инкубировались в течение 24 ч при температуре 37°C . Учет результатов проводился по диаметру зоны задержки роста вокруг образца меда. В качестве контроля использовались чашки Петри, в которые образцы меда не вносились.

Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010. Достоверность различия средних величин устанавливали с помощью *t*-критерия Стьюдента при уровне значимости $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, гречиха посевная (*Fagopyrum esculentum* Moench.) – широко распространенный медонос России. По некоторым данным, ее медопродуктивность составляет 300 – 360 кг/га [28].

Согласно ГОСТ 31766-2022 общее количество пыльцевых зерен в гречишном меде должно быть не менее 500, при этом $\geq 30\%$ из них должны идентифицироваться как *Fagopyrum esculentum* Moench.

Изученные образцы натурального меда полностью соответствовали указанным требованиям: общее количество зерен составило 610, из них $41 \pm 3\%$ были определены как пыльцевые зерна гречихи посевной. На рисунке 1 представлено фотографическое изображение пыльцевого зерна гречихи посевной в полярной и экваториальной проекциях при увеличении в 400 раз.

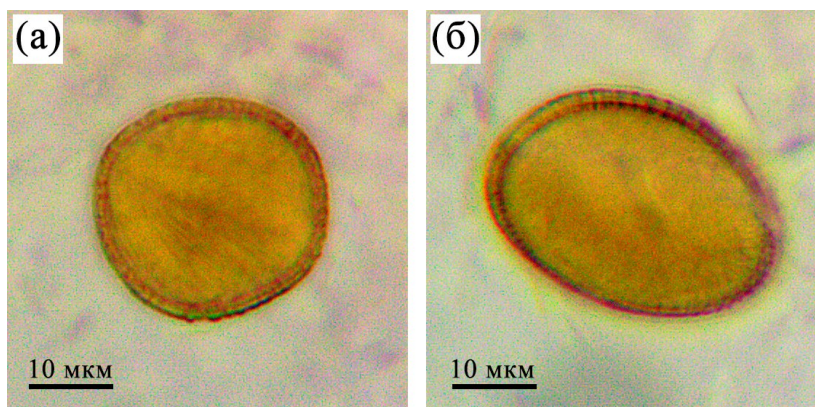


Рис. 1. Фотография пыльцевого зерна гречихи посевной: а – полярная проекция, б – экваториальная проекция ($\times 400$).

Fig. 1. Photographic image of buckwheat pollen grain: а – polar view, б – equatorial view ($\times 400$).

Как видно из рисунка, зерно гречихи посевной имеет округлую форму в очертании с полюса, а с экватора – эллиптическую, что соответствует характеристикам, приведенным в палинологических атласах [29, 30]. Следует отметить, что в обоих фальсификатах пыльца также была обнаружена, хотя и в

незначительном количестве: в «искусственном меде» – не более 45-52 зерен, а в «сахарном меде» ее количество не превышало 157 (во всех полях зрения).

При изучении физико-химических показателей образцов натурального и фальсифицированного меда были получены данные, представленные в виде диаграмм на рисунке 2. Образцы натурального гречишного меда по всем физико-химическим параметрам соответствовали требованиям ГОСТ 31766-2022 «Меды монофлорные. Технические условия». Анализ дополнительных показателей продемонстрировал высокий уровень активности ферментов каталазы, D-глюкозо-1-оксидазы и концентрации H_2O_2 .

Фальсификат «искусственный мед» по всем параметрам (кроме массовой доли воды) существенно отличался от натурального меда и по многим критериям не соответствовал НД. Так, суммарная массовая доля редуцирующих сахаров составила, в среднем, 66,8%, что на 1,2% меньше минимального уровня ГОСТ ($\geq 68,0\%$) и на 20% – чем было детектировано в гречишном меде. Содержание сахарозы на 4,02% превышало максимальный предел, установленный ГОСТ, и на 6,8% – результаты, полученные при анализе образцов натурального меда. В соответствии с требованиями НД, свободная кислотность гречишного меда не должна превышать 40 мэкв/кг. В образцах фальсификата это значение превысило данный норматив, в среднем, на 7,3 мэкв/кг, и на 21 мэкв/кг – результаты исследования гречишного меда. Известно, что гречишный мед характеризуется высоким содержанием диастазы, поэтому ГОСТ 31766-2022 предъявляет довольно высокие требования к этому параметру – не менее 18,0 ед. Готе. Однако, в исследуемом фальсификате было детектировано только 6,7 ед. Готе, что говорит о довольно низком содержании фермента. Активность остальных ферментов также была значительно снижена: каталазы – в 8,2 раза, D-глюкозо-1-оксидазы – в 7,1 раз (по сравнению с образцами гречишного меда). Было установлено, что массовая доля 5-ГМФ превышала предельно допустимую концентрацию (25,0 мг/кг) в 6,2 раза, а аналогичный показатель образцов натурального меда – в 48 раз. Кроме того, значительно изменился и другой показатель – концентрация H_2O_2 : отмечалось ее снижение в 74 раза по сравнению с образцами гречишного меда.

В отличие от «искусственного меда» фальсификат «сахарный мед» по всем критериям соответствовал ГОСТ. Однако, уровень диастазы и содержание сахарозы находились на максимально допустимом пределе, и при этом диастазное число было в 2,2 раза ниже аналогичного показателя натурального меда. Говоря о дополнительных проанализированных показателях, следует отметить, что активность ферментов каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы была ниже, чем в гречишном меде: в 1,4 и 1,2 раза, соответственно. Концентрация H_2O_2 в фальсификате составила, в среднем, 0,21 мг/кг, что в 7,1 раза ниже, чем в образцах натурального меда.

В результате проведенного бактериального теста в отношении грамотрицательных – *E. coli* (штамм 1257) и грамположительных – *S. aureus* (штамм 209-P) микроорганизмов было установлено значительное снижение ингибирующего действия фальсифицированного меда по сравнению с натуральным (рис. 3).

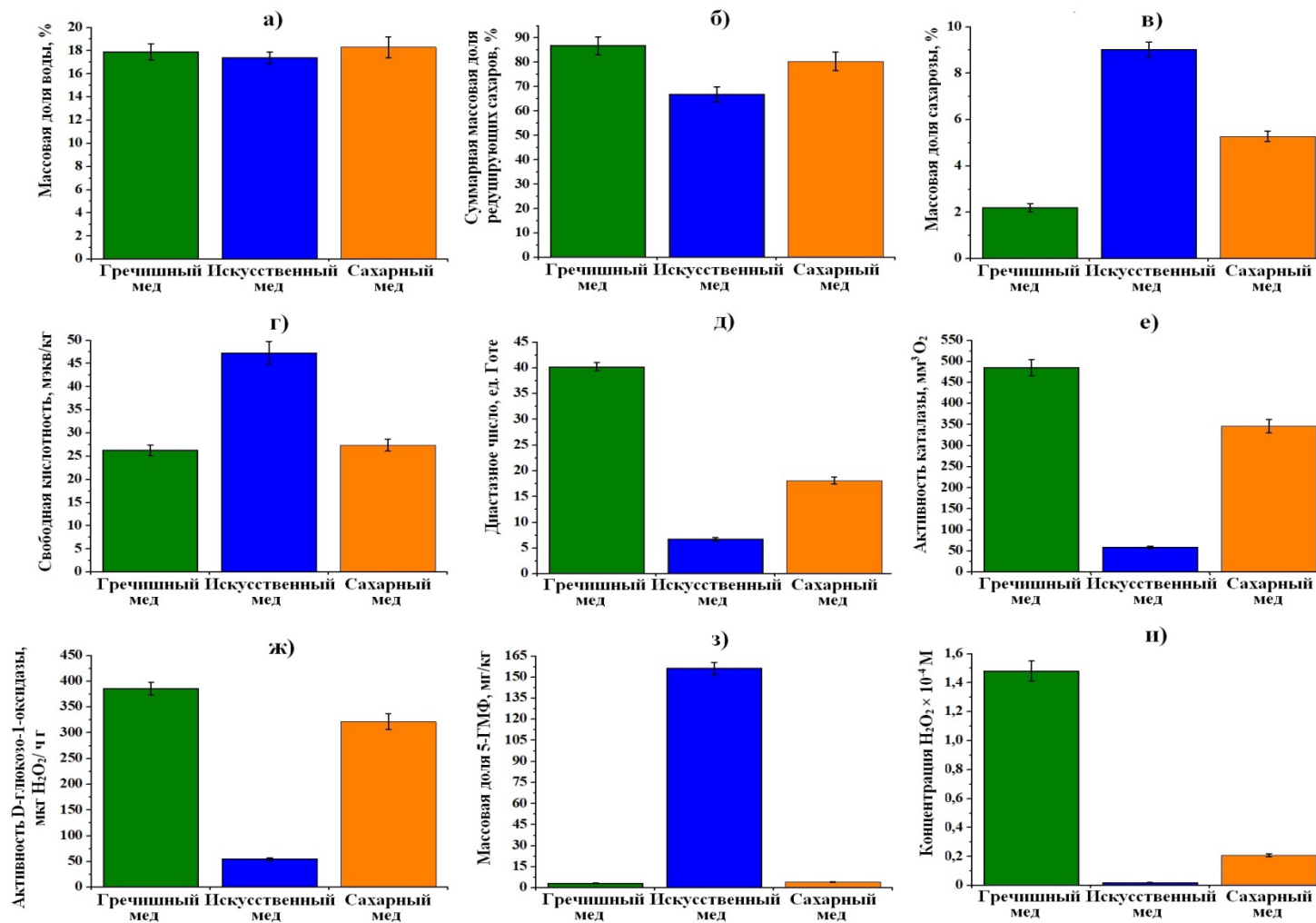


Рис. 2. Физико-химические показатели образцов гречишного меда и фальсификатов: а) массовая доля воды, б) суммарная массовая доля редуцирующих сахаров, в) массовая доля сахарозы, г) свободная кислотность, д) диастазное число, е) активность каталазы, ж) активность D-глюкозо-1-оксидазы, з) массовая доля 5-ГМФ, и) концентрация H₂O₂.

Fig. 2. Physicochemical parameters of buckwheat honey samples and adulterations: а) moisture, б) reducing sugars, в) sucrose, г) free acidity, д) diastase activity, е) catalase activity, ж) D-glucose-1-oxidase activity, з) 5-HMH content, и) H₂O₂ concentration.

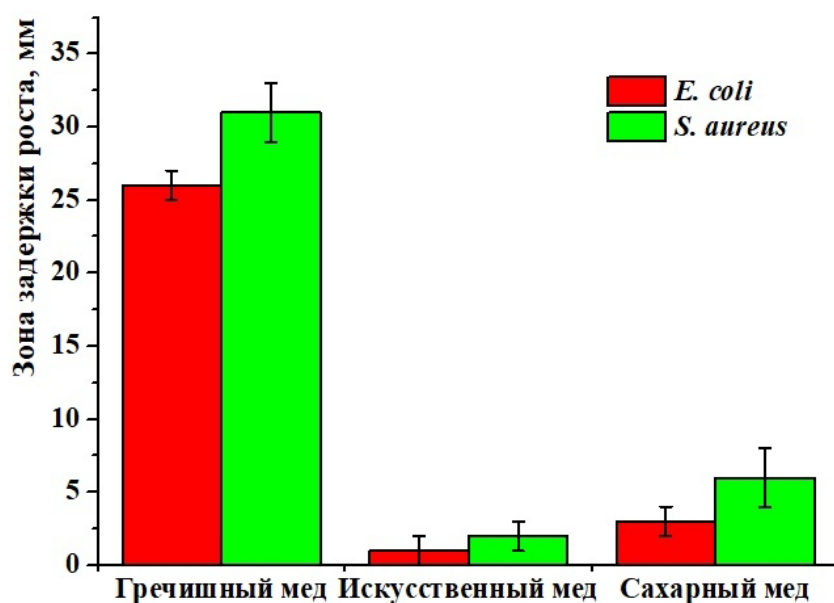


Рис. 3. Ингибирование роста *E. coli* (штамм 1257) и *S. aureus* (штамм 209-Р) образцами гречишного и фальсифицированного меда.

Fig. 3. Growth inhibition of *E. coli* (strain 1257) and *S. aureus* (strain 209-P) by buckwheat honey and adulterations samples.

Так, средний диаметр зоны задержки роста *E. coli* и *S. aureus* после инкубирования с образцами гречишного меда составил 26 и 31 мм, с фальсификатом «искусственный мед» – 1 и 2 мм, а с «сахарным медом» – 3 и 6 мм, соответственно. Полученные данные могут объясняться низким уровнем содержания в фальсификатах H_2O_2 , который, как известно, является одним из важнейших факторов антибактериального действия меда [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что оба анализируемых фальсификата, по сравнению с образцами натурального гречишного меда, характеризовались низким содержанием пыльцевых зерен. Поэтому на основании палинологического анализа можно было сделать предварительное заключение о ненатуральности исследуемых образцов. Однако, как ранее было отмечено, для формулирования окончательного решения необходимо проведение физико-химического анализа.

По совокупности полученных данных фальсификат «искусственный мед» не соответствовал ГОСТу почти по всем параметрам, особенно, по таким критериям, как содержание 5-ГМФ, массовая доля сахарозы, свободная кислотность и диастазное число. Кроме того, анализ дополнительных показателей выявил низкую ферментативную активность и концентрацию H_2O_2 .

Выявление другого фальсификата – «сахарный мед» было более сложным, так как, в целом, по всем критериям он соответствовал требованиям НД. Ферментативная активность каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы хотя и была снижена, но не столь значительно (менее, чем в 1,5 раза). К наиболее

показательным параметрам можно было отнести только низкую концентрацию H_2O_2 .

Следует также отметить, что недостаточное содержание H_2O_2 в фальсификатах обуславливало существенное снижение их антибактериальной активности, и как следствие, отсутствие биологической ценности.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что концентрация H_2O_2 – важный показатель натуральности меда, его использование может быть целесообразным при подозрении на фальсификацию в качестве дополнительного критерия.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the project “Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained” (122122600056-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Корниенко Е.В., Заболотных М.В., Каликин И.Н. (2017). Органолептические и физико-химические показатели меда Омской области. *Вестник Омского ГАУ*, 4(28), 52–157.
2. Kumar A., Gill J.P.S., Bedi J.S., Manav M., Ansari M.J., Walia G.S. (2018). Sensorial and physicochemical analysis of Indian honeys for assessment of quality and floral origins. *Food Research International*, 108, 571–583. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.005>.
3. Boateng A.A., Sumaila S., Lartey M., Oppong M.B., Opuni K.F.M., Adutwum L.A. (2022). Evaluation of chemometric classification and regression models for the detection of syrup adulteration in honey. *LWT - Food Science and Technology*, 163, 113498. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113498>.
4. Bettar I., González-Miret M.L., Hernanz D., Marconi A., Heredia F.J., Terrab A. (2019). Characterisation of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2052–2060. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.003>.
5. Ediriweera E.R.H.S.S., Premarathna N.Y.S. (2012). Medicinal and cosmetic uses of Bee's Honey – a review. *AYU (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda)*, 33(2), 178–182. <https://doi.org/10.4103/0974-8520.105233>.
6. Soares S., Amaral J.S., Oliveira M.B.P.P., Mafra I. (2017). A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1072–1100. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12278>.

7. Wu L., Du B., Heyden Y.V., Chen L., Zhao L., Wang M., Xue X. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – a challenge. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>
8. Samat S., Enchang F.K., Razak A.A., Hussein F.N., Ismail W.I.W. (2018). Adulterated honey consumption can induce obesity, increase blood glucose level and demonstrate toxicity effects. *Sains Malaysiana*, 47(2) 353–365. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4702-18>.
9. Fakhlaei R., Selamat J., Razis A.F.A., Sukor R., Ahmad S., Babadi A.A. Khatib A. (2021). In vivo toxicity evaluation of sugar adulterated heterotrigona itama honey using zebrafish model. *Molecules*, 26, 6222. <https://doi.org/10.3390/molecules26206222>.
10. Cárdenas-Escudero J., Galán-Madruga D., Cáceres J.O. (2023). Rapid, reliable and easy-to-perform *chemometric-less* method for rice syrup adulterated honey detection using FTIR-ATR. *Talanta*, 253, 123961. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961>.
11. Dranca F., Ropciuc S., Pauliuc D., Oroian M. (2022). Honey adulteration detection based on composition and differential scanning calorimetry (DSC) parameters. *LWT - Food Science and Technology*, 168, 113910. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961>.
12. Hao Sh., Yuan J., Cui J., Yuan W., Zhang H., Xuan H. (2022). The rapid detection of acacia honey adulteration by alternating current impedance spectroscopy combined with ¹H NMR profile. *LWT - Food Science and Technology*, 161, 113377. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113377>.
13. Grossi M., Ricco B. (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6(2), 303–325. <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>
14. Zhao X., Zhuang H., Yoon S.C., Dong Y.G., Wang W., Zhao W. (2017). Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: A review on basic principles, measurement methods, and recent advances. *Journal of Food Quality*, 2017, 6370739. <https://doi.org/10.1155/2017/6370739>.
15. Mousavi M.M., Nemati M., Nabili A.A.A., Mahmoudpour M., Arefhosseini S. (2016). Application of dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography/mass spectrometry as effective tool for trace analysis of organochlorine pesticide residues in honey samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, 2211–2218. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0939-2>.
16. de Souza R.R., Fernandes D.D.D., Diniz P.H.G.D. (2021). Honey authentication in terms of its adulteration with sugar syrups using UV-Vis spectroscopy and one-class classifiers. *Food Chem*, 365, 130467. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130467>.
17. Valinger D., Longin L., Grbes F., Benkovic M., Jurina T., Gajdos J., Tusek A.J. (2021). Detection of honey adulteration-The potential of UV-VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 145, 111316. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316>.
18. 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>.
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. Грузнова О.А., Лобанов А.В., Сохликов А.Б., Грузнов Д.В. (2022). Определение корреляции между содержанием 5-гидроксиметилфурфуrolа и пероксида водорода в меде. *Химическая безопасность*, 6(2), 215–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014>.
21. Лаврухина О.И., Амелин В.Г., Киш Л.К., Третьяков А.В., Лаврухин Д.К. (2022). Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и

пищевых продуктах. Обзор. *Химическая безопасность*, 6(2), 81–116.

<https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>.

22. Генсичкий И.П. (1968). О ферментативном гидролизе сахарозы в пчелином меде. *Вопросы питания*, 3, 90–91.
23. Заикина В.И. (2012). *Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации*. М.: Издательский дом «Дашков и К°».
24. Аганин А.В. (1985). *Мед и его исследование*. Саратов: «Издательство Саратовского университета».
25. Чепурной И.П. (2002). *Экспертиза качества меда*. М.: Изд. дом «Дашков и К°».
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*, 2021, 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>.
27. Flanjak I., Strelec I., Kenjerić D., Primorac L. (2016). Croatian produced unifloral honey characterized according to the protein and proline content and enzyme activities. *Journal of Apicultural Science*, 60(1), 39–48. <https://doi.org/10.1515/jas-2016-0005>.
28. Наумкин В.П. (2002). Пчелы на гречихе. *Пчеловодство*, 5, 20–21.
29. Бурмистров А.Н., Никитина В.А. (1990). *Медоносные растения и их пыльца*. М.: «Росагропромиздат».
30. Карпович И.В., Дребезгина Е.С., Еловикова Е.А., Леготкина Г.И., Зубова Е.Н., Кузьев Р.З., Хисматуллин Р.Г. (2015). *Атлас пыльцевых зерен*. Екатеринбург: «Уральский рабочий».
31. Kwakman P.H.S., te Velde A.A., de Boer L., Vandenbroucke-Grauls C.M.J.E., Zaat S.A.J. (2011). Two Major Medicinal Honeys Have Different Mechanisms of Bactericidal Activity. *PLoS ONE*, 6(3), 17709. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017709>.

References:

1. Kornienko, E.V., Zabolotnykh, M.V., & Kalikin, I.N. (2017). Organoleptic and physico-chemical indicators of honey in the Omsk region. *Vestnik Omskogo GAU = Bulletin of the Omsk State Agrarian University*, 4(28), 52–157 (in Russ).
2. Kumar, A., Gill, J.P.S., Bedi, J.S., Manav, M., Ansari, M.J., & Walia G.S. (2018). Sensorial and physicochemical analysis of Indian honeys for assessment of quality and floral origins. *Food Research International*, 108, 571–583. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.04.005>.
3. Boateng, A.A., Sumaila, S., Lartey, M., Oppong, M.B., Opuni, K.F.M., & Adutwum, L.A. (2022). Evaluation of chemometric classification and regression models for the detection of syrup adulteration in honey. *LWT - Food Science and Technology*, 163, 113498. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113498>.
4. Bettar, I., González-Miret, M.L., Hernanz, D., Marconi, A., Heredia, F.J., & Terrab, A. (2019). Characterisation of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2052–2060. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.003>.
5. Ediriweera, E.R.H.S.S., & Premarathna, N.Y.S. (2012). Medicinal and cosmetic uses of Bee's Honey – a review. *AYU (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda)*, 33(2), 178–182. <https://doi.org/10.4103/0974-8520.105233>.
6. Soares, S., Amaral, J.S., Oliveira, M.B.P.P., & Mafra, I. (2017). A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1072–1100. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12278>.
7. Wu, L., Du, B., Heyden, Y.V., Chen, L., Zhao, L., Wang, M., & Xue, X. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – a challenge. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>.

8. Samat, S., Enchang, F.K., Razak, A.A., Hussein, F.N., & Ismail W.I.W. (2018). Adulterated honey consumption can induce obesity, increase blood glucose level and demonstrate toxicity effects. *Sains Malaysiana*, 47(2) 353–365. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4702-18>.
9. Fakhlaei, R., Selamat, J., Razis, A.F.A., Sukor, R., Ahmad, S., Babadi, A.A. & Khatib, A. (2021). In vivo toxicity evaluation of sugar adulterated heterotrigona itama honey using zebrafish model. *Molecules*, 26, 6222. <https://doi.org/10.3390/molecules26206222>.
10. Cárdenas-Escudero, J., Galán-Madruga, D., & Cáceres, J.O. (2023). Rapid, reliable and easy-to-perform *chemometric-less* method for rice syrup adulterated honey detection using FTIR-ATR. *Talanta*, 253, 123961. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961>.
11. Dranca, F., Ropciuc, S., Pauliuc, D., & Oroian, M. (2022). Honey adulteration detection based on composition and differential scanning calorimetry (DSC) parameters. *LWT - Food Science and Technology*, 168, 113910. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961>.
12. Hao, Sh., Yuan, J., Cui, J., Yuan, W., Zhang, H., & Xuan, H. (2022). The rapid detection of acacia honey adulteration by alternating current impedance spectroscopy combined with ¹H NMR profile. *LWT - Food Science and Technology*, 161, 113377. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113377>.
13. Grossi, M., & Ricco, B. (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6(2), 303–325. <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>.
14. Zhao, X., Zhuang, H., Yoon, S.C., Dong, Y.G., Wang, W., & Zhao, W. (2017). Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: A review on basic principles, measurement methods, and recent advances. *Journal of Food Quality*, 2017, 6370739. <https://doi.org/10.1155/2017/6370739>.
15. Mousavi, M.M., Nemati, M., Nabili, A.A.A., Mahmoudpour, M., & Arefhosseini, S. (2016). Application of dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography/mass spectrometry as effective tool for trace analysis of organochlorine pesticide residues in honey samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, 2211–2218. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0939-2>.
16. de Souza, R.R., Fernandes, D.D.D., & Diniz, P.H.G.D. (2021). Honey authentication in terms of its adulteration with sugar syrups using UV-Vis spectroscopy and one-class classifiers. *Food Chem*, 365, 130467. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130467>.
17. Valinger, D., Longin, L., Grbes, F., Benkovic, M., Jurina, T., Gajdos, J., & Tusek, A.J. (2021). Detection of honey adulteration-The potential of UV-VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 145, 111316. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316>.
18. Reshetnikova, I.O., Metlitskih, 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>.
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. Gruznova, O.A., Lobanov, A.V., Sokhlikov, A.B., & Gruznov, D.V. (2022). Determination of the correlation between 5-hydroxymethylfurfural content and hydrogen peroxide in honey. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(2), 215–226 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014>.
21. Lavrukhina, O.I., Amelin, V.G., Kish, L.K., Tretyakov, A.V., & Lavrukhin, D.K. (2022). Determination of residual amounts of pesticides in environmental objects and food products. Review. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(2), 81–116 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>.

22. Gensitsky, I.P. (1968). On the enzymatic hydrolysis of sucrose in bee honey. *Voprosy pitaniya* = *Nutrition Matters*, 3, 90–91 (in Russ).
23. Zaikina, V.I. (2012). *Examination of honey and ways to detect its falsification*. M.: Publishing house "Dashkov and Co" (in Russ).
24. Aganin, A.V. (1985). *Honey and its research*. Saratov: "Publishing house of the Saratov University" (in Russ).
25. Chepurnoy, I.P. (2002). *Examination of the honey quality*. M.: Publishing house "Dashkov and Co" (in Russ).
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*, 2021, 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>.
27. Flanjak, I., Strelec, I., Kenjeric, D., & Primorac, L. (2016). Croatian produced unifloral honey characterized according to the protein and proline content and enzyme activities. *Journal of Apicultural Science*, 60(1), 39–48. <https://doi.org/10.1515/jas-2016-0005>.
28. Naumkin, V.P. (2002). Bees on buckwheat. *Beekeeping*, 5, 20–21 (in Russ).
29. Burmistrov, A.N., & Nikitina, V.A. (1990). *Honey plants and their pollen*. M.: "Rosagropromizdat" (in Russ).
30. Karpovich, I.V., Drebezhina, E.S., Elovikova, E.A., Legotkina, G.I., Zubova, E.N., Kuzyaev, R.Z., & Khismatullin, R.G. (2015). *Pollen Atlas*. Yekaterinburg: "Ural worker" (in Russ).
31. Kwakman, P.H.S., te Velde, A.A., de Boer, L., Vandenbroucke-Grauls, C.M.J.E., & Zaat, S.A.J. (2011). Two Major Medicinal Honeys Have Different Mechanisms of Bactericidal Activity. *PLoS ONE*, 6(3), 17709. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017709>.



УДК 543.544.

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25010

Газохроматографическое и хромато-масс-спектрометрическое определение состава алкогольного напитка домашнего изготовления

Ю. Ю. Гайнуллина¹, И. И. Андреева¹✉

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Россия, г. Уфа,
e-mail: i.irinaandreeva@mail.ru

Поступила в редакцию: 19.06.2023 г.; после доработки: 15.10.2023 г.; принята в печать: 23.10.2023 г.

Аннотация - В данной работе хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим методами определен состав алкогольного напитка (самогона), приготовленного в домашних условиях. Установлено, что продукт, не прошедший вторичную перегонку, содержит достаточное количество вредных компонентов. Определен перечень компонентов, которые образуются в процессе приготовления и хранения браги, по составу которых можно оценить качество продукции. Установлена идеальная пропорция компонентов исходного сырья, необходимая для приготовления качественного самогона. Хроматографическим методом определено, что при соблюдении правильной технологии перегонки браги, готовый продукт максимально очищен от вредных компонентов. Наиболее токсичные вещества содержатся в головной и хвостовой фракциях ректификации. Хромато-масс-спектрометрическим методом показано влияние процесса облагораживания продукта на его крепость и химический состав. Обнаружено, что вишня значительно понижает крепость алкогольного напитка в отличие от кураги, но при этом в своём составе имеет достаточно широкий спектр веществ.

Ключевые слова: хроматография, пищевые продукты, хромато-масс-спектрометрический метод анализа, сивушные масла, подлинность образца, брага, облагораживание алкогольного напитка, самогон.

Chemical safety of food products

UDC 543.544.

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25010

Gas chromatographic and chromat-mass-spectrometric determination of the composition of homemade alcoholic beverage

Yuliya Yu. Gainullina¹, and Irina. I. Andreeva¹✉

¹FSBEI HE «Ufa University of Science and Technology», Ufa, Russia
e-mail: i.irinaandreeva@mail.ru

Received: June 19, 2023; Revised: October 15, 2023; Accepted: October 23, 2023

Abstract - In this paper, the composition of alcoholic beverage (moonshine) prepared at home has been determined by chromatographic and chromato-mass-spectrometric methods. It is established, that the product which has not passed secondary distillation, contains a sufficient quantity of harmful components. The list of components which are formed in the course of preparation and storage of moonshine, on which structure it is possible to estimate quality of production is defined. The ideal proportion of components of initial raw materials necessary for preparation of qualitative moonshine is established. It is defined by chromatographic method that at observance of correct technology of distillation of broth, the ready product is maximally cleared of harmful components. The most toxic substances are in the head and tail fractions of distillation. Chromato-mass-spectrometric method shows the impact of the product enrichment process on its strength and chemical composition. It was found that cherry significantly reduces the strength of an alcoholic beverage in contrast to dried apricots, but at the same time in its composition has a fairly wide range of substances.

Keywords: chromatography, food products, chromate-mass-spectrometric method of analysis, soursop oils, authenticity of the sample, brogue, ennobling of alcoholic beverage, moonshine.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время спиртовая промышленность России относится к числу интенсивно развивающихся отраслей. Для контроля качества пищевой продукции и решения вопросов, таких как идентификация фальсификатов и определение подлинности алкогольных напитков применяют хроматографические методы [1]. Решение подобных задач является особенно актуальным для современной аналитической химии, в связи с ростом на рынке числа контрафактной алкогольной продукции. Ведь, даже в крупных магазинах можно приобрести «подделку». В связи с этим, наше население всё чаще готовит вино и самогон в домашних условиях, достоинствами которых являются низкая себестоимость и гарантия качества напитка [2].

Самогон производили на Руси с конца IX века, а уже с XIX самогонная промышленность стала официальной. В других странах мира также производят подобные продукты, получаемые перегонкой браги. Такой алкогольный напиток важно готовить с соблюдением всех технологий. В противном случае, наш организм пострадает от пагубного влияния побочных продуктов брожения спирта и отходов самогонования, иными словами – сивушных масел (сивуха) [3–7]. Состав последних напрямую зависит от используемого сырья и применяемой технологии [8–12]. Приблизительное количество веществ, входящих в их состав равен 40. В это число входит: акролеин, уксусная кислота, муравьиная кислота, ацетон, *втор*-бутанол, амиловый спирт, *изо*-амиловый спирт. Последний компонент занимает более половины от общего объема сивухи. И в случае попадания в больших объёмах в организм человека наносит значительный ущерб его здоровью [13–17]. Поэтому, одной из причин отравлений является употребление суррогата. В процессе самогонования суррогатом выступает спирт-сырец – это неочищенный самогон, полученный после первой перегонки браги. Употреблять его не желательно, так как в нём содержатся вредные примеси (сивушные масла) в значительных количествах.

Спирт–сырец используется как основа для дальнейших экспериментов с алкоголем. Однако, на сегодняшний день процент самогонварителей, которые дополнительно очищают спирт–сырец крайне низок. Видимо, это связано с тем, что вторичная перегонка занимает дополнительное время, лишние затраты на энергоресурсы, а также потеря продукта на выходе. А поскольку, продажа самогона для некоторых в первую очередь это бизнес, то самый простой и беспроеигрышный вариант – это продажа, к сожалению, спирта–сырца. Отсюда и массовые отравления населения. Для исключения подобных явлений необходимо спирт–сырец перегнать дробно, отделив «головы» (головная фракция) и «хвосты» (хвостовая фракция) или использовать для ректификации и получить чистый спирт [18–24].

Кроме того, на сегодняшний день известно, что опытные и добросовестные виноделы дополнительно проводят облагораживание готового продукта. Основу самогона составляют сивушные масла, которые и придают ему резкий, неприятный вкус и запах. Этап облагораживания решает эти проблемы. Для этого применяют вкусовые добавки – это ягоды, фрукты, сиропы и другие компоненты. Последние не только улучшают вкусовые качества, но и значительно смягчают запах.

Целью данного исследования является установление необходимой пропорции исходного сырья и подбор условий проведения всех этапов брагоректификации для получения качественного продукта, а также разделение и идентификация вредных примесей хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим методами. В работе представлены результаты сравнительного исследования химического состава спирта–сырца, самогона, а также самогона с добавлением вишни и кураги (образцы, приготовленные для изучения химического состава самогона с добавлением вкусовых добавок).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и этапы их приготовления

В работе хроматографическими методами исследуем химические составы 4-х образцов: 1 – спирт–сырец (продукт, полученный после первой перегонки), 2 – готовый к употреблению самогон (двойная перегонка с отделением вредных примесей), 3 – продукт с добавлением вишни и 4 – кураги.

В качестве основы для приготовления традиционной браги используем воду, сахар и дрожжи. Это классический способ приготовления, который считается наиболее простым. На этом этапе важно соблюдать правильные пропорции качественного сырья. В противном случае, процесс брожения не происходит.

Для этого берём следующий состав: сахар (Сахар–песок, Производитель ООО «Раевский сахарный завод»), дрожжи («Люкс. Экстра», Производитель ООО «Саф–Нева» г. Воронеж) и вода родниковая (Республика Башкортостан, Давлекановский район).

Проводим порядка 10 экспериментов (в том числе и неудачных, где процесс брожения не наступил). Устанавливаем, что для получения 1 литра самогона крепостью 60 градусов нужно взять 1 килограмм сахара, 5 литров

воды и 100 граммов прессованных дрожжей (или 20 граммов сухих). Последние предварительно активируем, разведя их в теплой воде в течение 10 минут. Затем добавляем эту смесь в сусло и снова тщательно перемешиваем. Надев гидрозатвор на ёмкость, ставим брагу в укромное место, вдали от солнечных лучей, температура помещения не должна быть меньше 20°C на 6 суток. Когда жидкость перестаёт выделять газы, верхний слой становится светлее по сравнению с основной массой, а на дне выпадает осадок, что свидетельствует о готовности браги.

Следующий этап производства – это очищение браги от вредных примесей. Один из наиболее правильных способов перегонки самогона – двойная перегонка с отделением вредных примесей. Первая стадия заключается в перегонке браги в спирт-сырец, а вторая – в выделении «голов», «тела» и «хвостов». Такая стадия необходима для получения продукта высокого качества благодаря максимальному очищению от вредных примесей.

Пошаговая технология вторичной перегонки

После первичной перегонки получаем продукт, называемый спирт-сырцом. Перед вторичной перегонкой спирт-сырец разбавляем питьевой водой до крепости 15–20°C, чтобы ослабить связь самогона с веществами, входящими в состав сивушных масел. В таком случае отделить вредные фракции легче. Для того, чтобы дрожжи варились недолго и выделился минимальный объём вредных веществ, дистилляцию проводим на максимальной мощности. На этом этапе вредные фракции не отделяем.

Очистка самогона перед вторичной перегонкой

Очистка самогона перед вторичной перегонкой является необязательным этапом. Но, мы его проводим. Берём несложный и доступный способ очистки с использованием активированного угля.

Разбавленный спирт-сырец помещаем в другую ёмкость и добавляем активированный уголь (1 столовая ложка на 1 литр самогона). Затем настаиваем жидкость в течение 10 дней. После с помощью марли фильтруем жидкость. В результате получаем более мягкий и приятный на вкус продукт.

Вторичная перегонка (очистка от вредных фракций) – рекомендуемый нами этап

Разбавленный спирт-сырец помещаем в перегонный куб. Включаем плиту на максимальную мощность и подключаем холодильник, когда температура станет равной 60°C.

Отбираем первую фракцию при 78°C. Скорость необходимо держать до 1–2 капель в секунду и отбирать «голову». Данную жидкость (которую принято называть – головная фракция) употреблять запрещено.

После отбора «голов» меняем тару и собираем «тело». Отбор проводим до тех пор, пока крепость в струе не достигнет 40°C (на термометре будет 95 – 96°C). Оставшуюся часть отбираем в качестве «хвоста» (хвостовая фракция, её можно использовать для перегонки в следующий раз, но не употреблять).

Этап облагораживания продукта: готовим 2 образца с содержанием вкусовых добавок со вкусом кураги и вишни. Для этого используем приём настаивания полученного продукта. В две бутылки готового к употреблению самогона объемом 3 литра добавляем по 1 кг замороженной вишни и мягкой кураги. Период настаивания составляет 10 дней. Далее продукт фильтруем. Таким образом, получаем готовые напитки темно-бордового (вишня) и насыщенного коричневого (курага) цветов.

Методы исследования

Газовая хроматография (ГХ–ДИП). Анализ выполняем на газовом хроматографе Хроматэк–Кристалл 500 с пламенно-ионизационным (ДИП) детектором. Пробоподготовку образцов проводим согласно ГОСТу [25]. Температура термостата – 75°C, детектора – 220°C.

Хромато-масс-спектрометрия (ГХ–МС). Анализ проводим на хромато-масс-спектрометре Agilent 5977B+8890B.

Условия хроматографического разделения (ГХ–ДИП и ГХ–МС). Используем два варианта хроматографического разделения на капиллярных колонках различной длины: капиллярная колонка HP-FFAP длиной 20 и 30 м, внутреннем диаметром 0,32 мм. Режим в ГХ–ДИП: скорость потока газ-носителя (гелий) составляет 1 мл/мин. Пробу вводим в виде паровоздушных смесей из промытого анализом микрошприца объемом от 0,5 до 1 мкл.

Хроматографический режим ГХ–МС: 50°C – 3 мин, нагрев 20 °/мин, изотерма 220°C. Температура испарителя 300°C. Масс-спектры регистрируем в диапазоне 15–400 а.е. Идентификацию масс-спектров осуществляем автоматически по библиотеке NIST с незначительной ручной коррекцией.

Для определения состава анализируемых смесей с использованием ГХ–ПИД готовим растворы компонентов, входящих в состав спиртных напитков (высшие спирты, жирные кислоты, альдегиды, эфиры и т.д.). Идентификацию определяемых веществ проводим по их времени удерживания. Затем отбираем 4 пробы из каждой бутылки анализируемых смесей в отдельные вials. Для каждой анализируемой пробы получаем хроматограммы с регистрацией времени удерживания, площади и высоты пиков определяемых веществ. Измерения выполняем не менее трех раз.

При ГХ–МС анализе образцы анализируем дважды с различным делением потока: 1:40 и 1:400. В первом случае регистрируем спектры с 3-ей минуты для того, чтобы исключить перегрузки детектора при выходе основных компонентов воды и этанола и регистрировать только более тяжёлые минорные компоненты. Во втором случае спектр снимаем с начала анализа. Основные компоненты выходят с приемлемыми перегрузками, зато минорные еле отличаются от шумов. Перегрузок и выхода за линейный диапазон полностью избежать не удалось, поэтому соотношение компонентов в двух вариантах анализа получаем разные. Также важно отметить, что соотношение площадей хроматографических пиков не стоит считать соотношением по содержанию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена хроматограмма спирта–сырца (образец № 1). Значительное количество пиков на хроматограмме показывает наличие нескольких компонентов в анализируемой смеси, площади которых свидетельствуют о том, что их концентрация в образце значительная.

Химический состав по компонентам образца № 1 приведен в таблице 1.

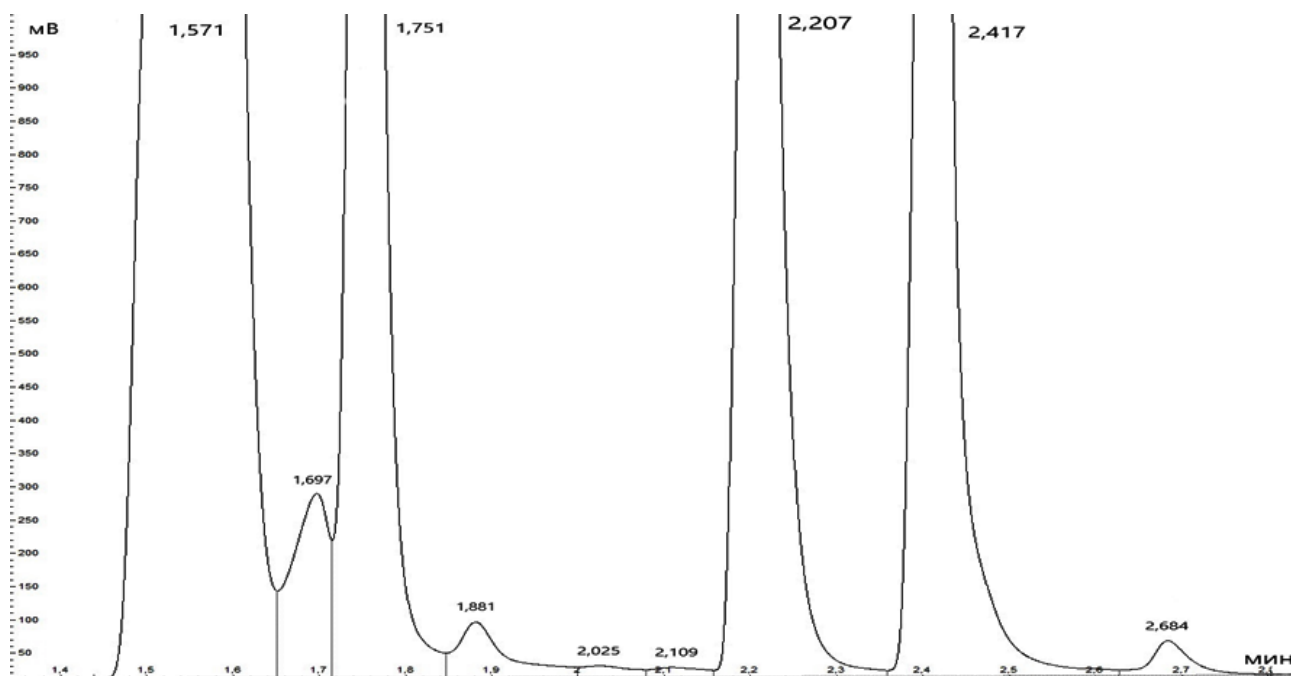


Рис. 1. Хроматограмма образца №1 (спирт–сырец)

Fig. 1. Chromatogram of sample № 1 (raw alcohol)

С помощью метода ГХ–ПИД разделили смесь на компоненты, однако, не все компоненты идентифицировали. Во всех исследуемых образцах компоненты, которые не были определены ГХ–ПИД методом, полностью идентифицированы с помощью ГХ–МС. Из данных таблицы 1 видно, что спирт–сырец в своём составе

Таблица 1. Химический состав образца № 1 по данным ГХ–ПИД

Table 1. Chemical composition of sample No. 1 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,571	Этанол
2	1,697	-
3	1,751	Этилацетат
4	1,881	Бутанол-1
5	2,025	-
6	2,109	-
7	2,207	Изоамиловый спирт
8	2,417	Амиловый спирт
9	2,684	-
10	2,845	-
11	2,958	-

содержит амиловый спирт, который может попасть в продукт только по одной причине – это нарушение технологического процесса. Амиловый спирт присутствует в хвостовой фракции. Следовательно, при проведении вторичной перегонки в образце его не будет (либо в следовых количествах). Смертельная доза амилового спирта колеблется в пределах 200 – 250 мл. Соответственно, употребление образца №1 в больших количествах приведёт к неблагоприятным последствиям.

Хромато-масс-спектрометрическим методом определили полный химический состав спирта-сырца в отличии от ГХ – ПИД. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав образца №1 по данным ГХ–МС

Table 2. Chemical composition of sample № 1 according to GC-MS data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,369	Вода
2	2,413	Метанол
3	2,470	Метилформиат
4	2,506	Этанол
5	2,591	Ацетон
6	2,633	Щавелевая кислота
7	2,667	Этилформиат
8	2,709	Метилацетат
9	2,911	1-метилэтиловый эфир муравьиной кислоты
10	3,153	2-метоксиэтилацетат
11	3,259	Уксусная кислота
12	3,544	Изопропилацетат
13	4,340	Изоамиловый спирт
14	4,547	Амиловый спирт
15	4,795	1-пентанол
16	5,015	3-метил-1-бутанолформиат
17	5,109	2-метилбутиловый эфир муравьиной кислоты
18	5,155	4-метил-2-пентанол
19	5,495	Пентилформиат
20	6,106	3-метил-1-бутилацетат
21	6,135	2-метил-1-бутилацетат
22	6,534	Амилацетат

Согласно данным таблицы 2 видно, что кроме амилового спирта в образце присутствует и метанол. Данный компонент трудно отделить в процессе ректификации этилового спирта. По своим органолептическим свойствам он мало отличается от этилового спирта и поэтому является одним из основных виновников случайных смертельных отравлений. Токсическое воздействие метанола на организм человека намного сильнее этилового спирта (разовая смертельная доза 96%-го этилового спирта для человека с повышенной толерантностью составляет примерно 400 мл. Смертельная доза

метанола составляет 100 мл. Но, при соблюдении технологии, его содержание не превышает допустимых норм и будет относительно безвредно для человека.

На рисунке 2 представлена ГХ–МС хроматограмма образца № 1. Видно, что в образце присутствует большое количество соединений, в том числе и тяжёлых. Анализ проводился только с делением потока 1:400.

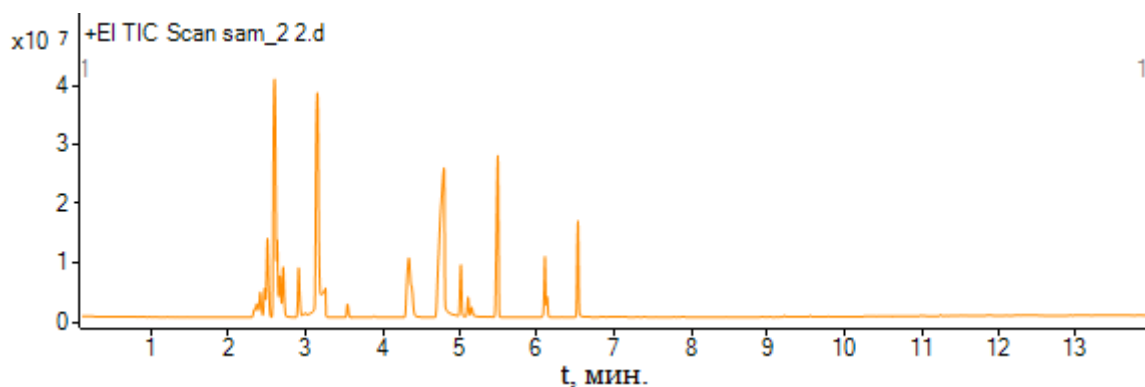


Рис. 2. ГХ–МС хроматограмма образца № 1 (спирт–сырец)

Fig. 2. GC-MS chromatogram of sample № 1 (raw alcohol)

Таким образом, методами ГХ–ПИД и ГХ–МС показано, что образец № 1 употреблять не рекомендуется. Полученный химический состав свидетельствует о том, что он опасен для здоровья. Для этого образца вторичная перегонка не проводилась. В этом случае, рекомендуем тем, кто не делает вторичную перегонку, проводить фильтрацию спирта–сырца. Это позволит понизить содержание сивушных масел.

На рисунке 3 представлена хроматограмма образца № 2 – продукт, полученный после вторичной перегонки.

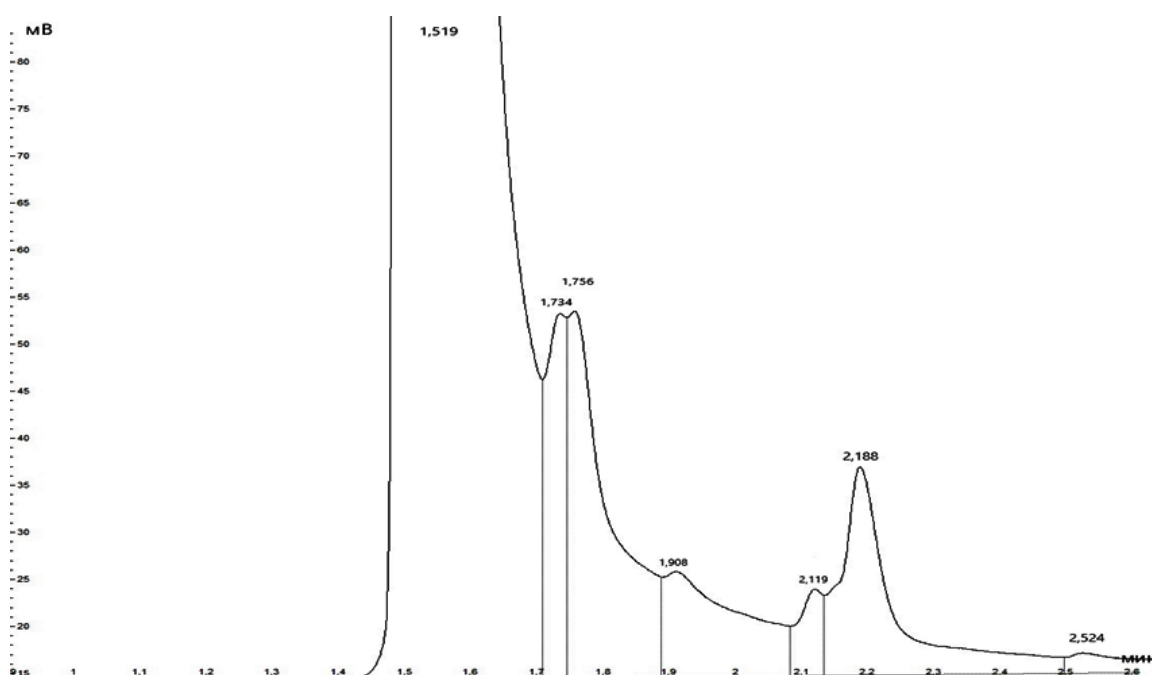


Рис. 3. Хроматограмма образца № 2 (самогон)

Fig. 3. Chromatogram of sample № 2 (moonshine)

Из хроматограммы видно, что в образце присутствует этанол (t равно 1,519 мин), концентрация остальных компонентов незначительная. Кроме того, спектр веществ намного меньше, чем в образце № 1 (количество пиков на хроматограмме). Площадь пика этанола значительно больше, чем у следующего по величине пика *изо*-бутанола. Данные по химическому составу представлены в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав образца № 2 по данным ГХ–ПИД

Table 3. Chemical composition of sample № 2 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,519	Этанол
2	1,756	Изо–бутанол
3	1,734	Этилацетат
4	1,908	Бутанол–1
5	2,119	-
6	2,188	Изоамиловый спирт
8	2,831	-

ГХ–МС методом образец № 2 анализируем дважды с различным делением потока: 1:40 и 1:400. В первом случае регистрируем спектры с 3-ей минуты для того, чтобы исключить перегрузки детектора при выходе основных компонентов воды и этанола и регистрировать только более тяжёлые минорные компоненты. Во втором случае спектр регистрируем сначала анализа.

При анализе с делением потока 1:40 на хроматограмме (рис.4) наблюдаем наличие примесных веществ в образце. Данные по химическому составу представлены в таблице 4.

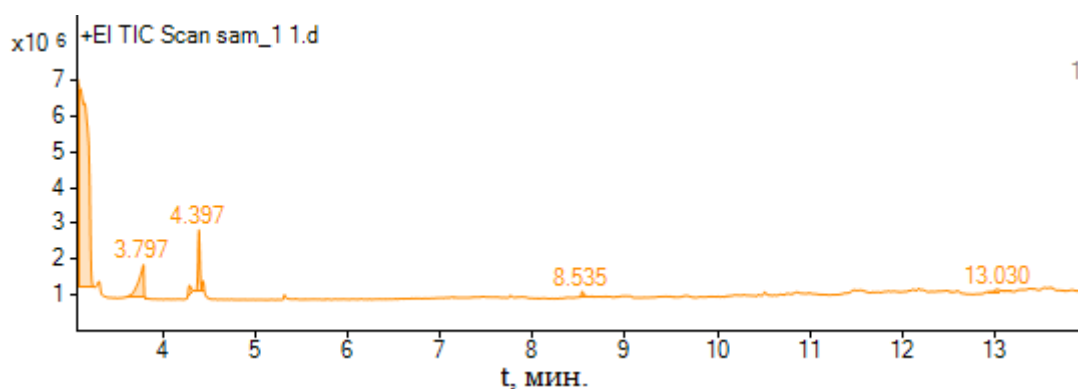


Рис. 4. ГХ – МС хроматограмма образца № 2 (1:40)

Fig. 4. GC-MS chromatogram of sample № 2 (1:40)

При сравнении площади пиков видно, что в составе образца № 2 содержатся уксусная кислота и *изо*-амиловый спирт в незначительных концентрациях. *Изо*-амиловый спирт является главной составной частью сивушных масел. В исследуемом образце последний присутствует несмотря на тщательную очистку. Самогон практически невозможно полностью очистить от этого спирта. В крепком растворе спирта (60°C и выше) он ведет себя, как

положено хвостовой фракции, поскольку его температура кипения равна 130°C. Однако, чем слабее становится кубовый остаток по мере перегонки, тем охотнее поднимается в отбор *изо*-амиловый спирт [26].

Таблица 4. Химический состав образца № 2 по данным ГХ – МС (анализ с 3–ей минуты)

Table 4. Chemical composition of sample № 2 according to GC-MS (analysis from the 3rd minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,135	Этилацетат
2	3,316	Изо-бутанол
3	3,797	Уксусная кислота
4	4,296	1,1-диэтоксиэтан
5	4,397	Изо-амиловый спирт
6	8,535	[S-(R*, R*)]-2,3-бутандиол

Уксусная кислота в самогоне присутствует по причине появления уксусных бактерий, которые при доступе воздуха в брагу при температуре 45°C начинают перерабатывать образовавшийся спирт в кислоту и воду. В начале брожения углекислый газ выталкивает кислород из ёмкости, что препятствует скисанию. Но, когда брожение протекает менее интенсивно, углекислого газа становится недостаточно, в результате чего кислород свободно контактирует с поверхностью браги. Именно поэтому брага без гидрозатвора скисает только в конце или после прекращения брожения [27–30].

2,3-Бутандиол образуется при действии ферментов на углеводы, содержащиеся в зерновых культурах, поэтому присутствие этого вещества в пробе оправдано. На ГХ–МС хроматограмме концентрация его очень низкая.

Далее образец № 2 анализируем на хромато-масс-спектрометре с делением потока 1:400. На рисунке 5 представлена ГХ–МС хроматограмма.

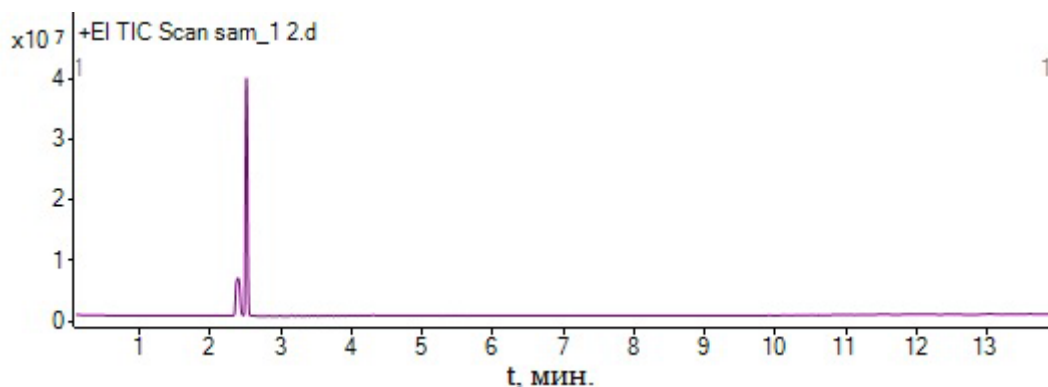


Рис. 5. ГХ–МС хроматограмма образца № 2 (1:400)

Fig. 5. GC-MS chromatogram of sample № 2 (1:400)

Анализ при делении потока 1:400 идентифицирует только воду и этанол (данные табл. 5). Это свидетельствует том, что компоненты, которые были определены при анализе с делением потока 1:40, содержатся в пробе № 2 в ничтожно малых концентрациях. Кроме того, амиловый спирт в образце отсутствует. Последнее является результатом проведения вторичной перегонки.

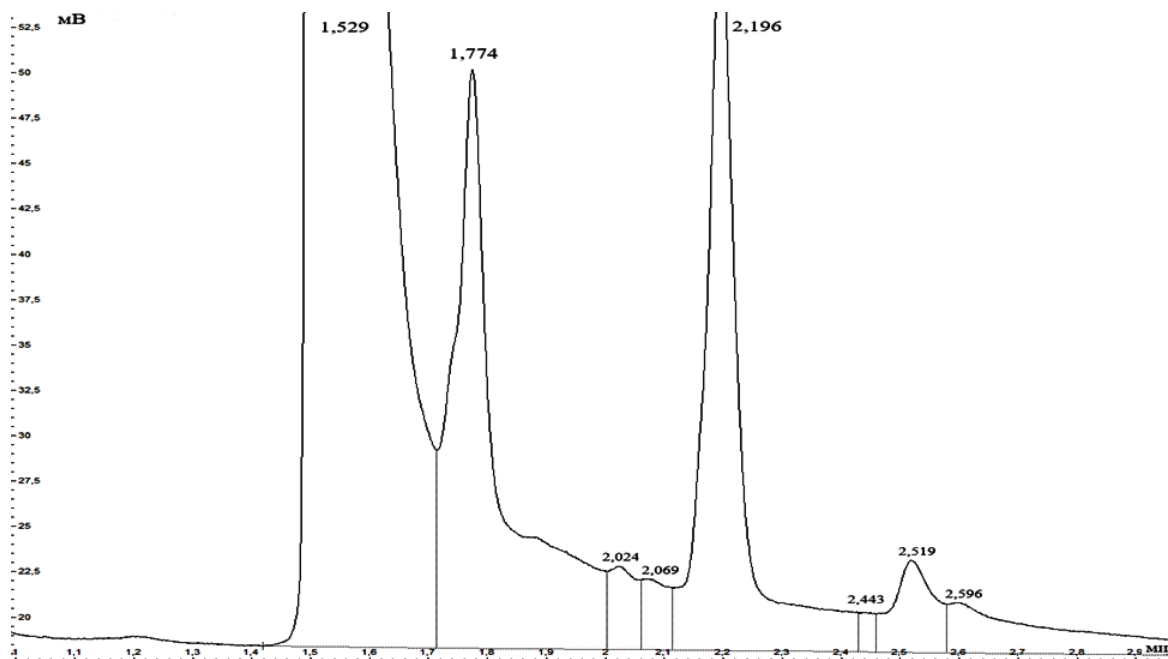
Таблица 5. Химический состав образца № 2 по данным ГХ–МС (с 1–ой минуты)**Table 5.** Chemical composition of sample № 2 according to GC-MS data (from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,394	Вода
2	2,513	Этанол

Из сравнения результатов двух исследуемых образцов, можно сделать вывод, что образец № 2 содержит в разы меньше примесных веществ, следовательно, является более безопасным для человека. Таким образом, рекомендуется проводить вторичную перегонку.

Далее исследовался процесс облагораживания готового к употреблению продукта. Для этого анализировались два напитка: образец № 3 – самогон с добавлением кураги и № 4 – вишни.

На рис. 6 представлена хроматограмма образца № 3. Можно видеть, что в составе образца кроме этанола (самый большой по площади пик) содержатся ещё несколько компонентов незначительной концентрации.

**Рис. 6.** Хроматограмма образца №3 (самогон с добавлением кураги)**Fig. 6.** Chromatogram of sample №3 (moonshine with the addition of dried apricots)

По данным, приведенным в таблице 6 видно, что в образце присутствует *изо*-бутанол и *изо*-амиловый спирт.

ГХ–МС хроматограмма образца № 3 приведена на рисунке 7. Состав образца № 3, полученный с помощью ГХ–МС с делением потока 1:40 приведен в таблице 7. Обнаружено, что в образце № 3 содержатся *изо*-амиловый спирт, уксусная кислота и *изо*-бутанол в незначительных концентрациях (табл. 7). Список веществ, присутствующих в данном образце, совпадает с образцом № 2. Таким образом, напиток с добавлением кураги можно употреблять без всякого опасения, соблюдая при этом разумные границы выпитого.

Таблица 6. Химический состав образца №3 по данным ГХ–ПИД
Table 6. Chemical composition of sample №3 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,529	Этанол
2	1,774	Изо–бутанол
3	2,024	-
4	2,069	-
5	2,196	Изо–амиловый спирт
6	2,443	-
7	2,596	-
8	3,544	-

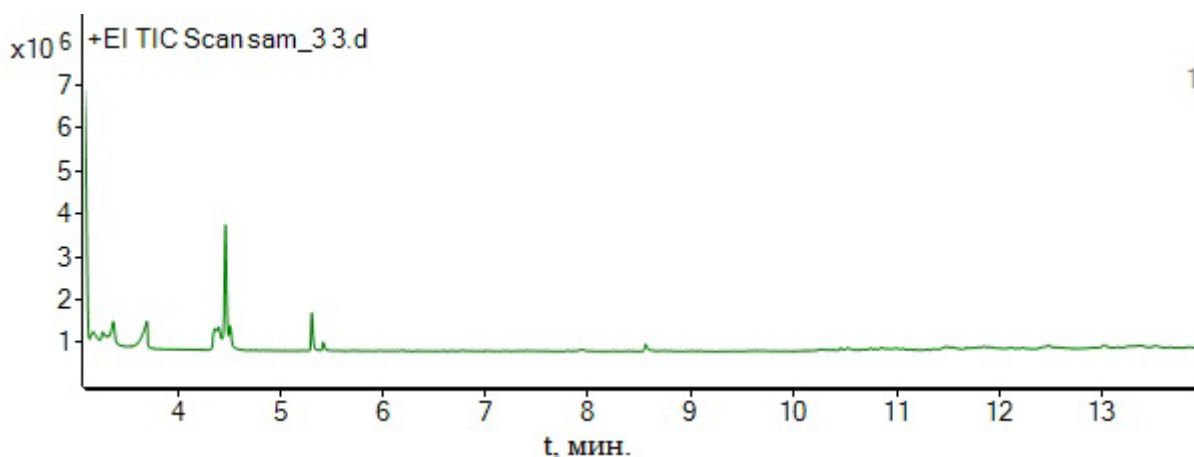


Рис. 7. ГХ–МС хроматограмма образца № 3 (1:40)

Fig. 7. GC-MS chromatogram of sample №3 (1:40)

Таблица 7. Химический состав образца №3 по данным ГХ–МС (анализ с 3-ей минуты)
Table 7. Chemical composition of sample №3 according to GC-MS data (analysis from the 3rd minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,177	Этилацетат
2	3,369	Изо–бутанол
3	3,698	Уксусная кислота
4	4,360	1,1–диэтоксиэтан
5	4,463	Изо–амиловый спирт
6	4,509	2–метил–1–бутанол
7	5,309	[S-(R*,R*)]–2,3–бутандиол
8	8,556	Фенилэтиловый спирт

Необходимо отметить, что крепость самогона образца № 2 на выходе составляет 60°С, однако, после добавления кураги последняя понизилась до 45°С. Предполагаем, что это связано с химическим составом самой кураги. Реакции, которые протекают между компонентами кураги и образца № 2 понижают крепость. Следовательно, процесс облагораживания самогона можно проводить не только для улучшения вкусовых качеств, но и для понижения

крепости. Отметим, что в составе присутствует фенилэтиловый спирт, который синтезируется дрожжами из β -фенилаланина, присутствующего в составе кураги. Следовательно, его наличие объяснимо и не должно вызывать тревоги.

На рисунке 8 и в таблице 8 приведены результаты исследования при потоке 1:400 и с начала анализа.

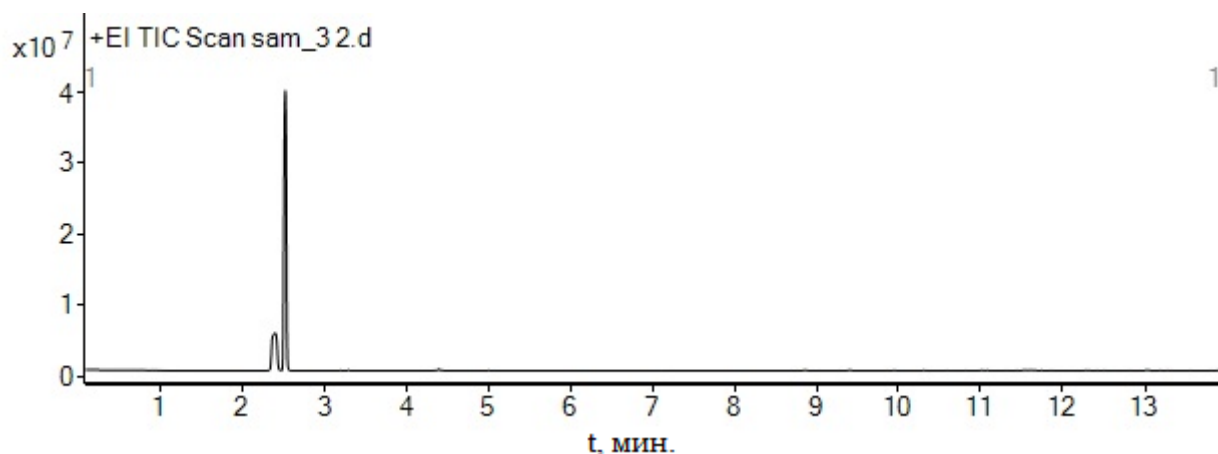


Рис. 8. ГХ–МС хроматограмма образца № 3 (1:400)

Fig. 8. GC-MS chromatogram of sample №3 (1:400)

Таблица 8. Химический состав образца №3 по данным ГХ–МС (анализ с 1-ой минуты)

Table 8. Chemical composition of sample №3 according to GC-MS (analysis from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,392	Вода
2	2,520	Этанол

При анализе образца с делением потока 1:400 видно (рис.8), что образец № 3 содержит воду и самый большой пик–этанол. При сравнении образцов 2 и 3 по послевкусию большая часть дегустаторов вкус напитка с курагой оценила как приятный. В таблице 9 и на рисунке 9 и приведены результаты исследования образца №4 – самогон с добавлением вишни.

Таблица 9. Химический состав образца № 4 по данным ГХ–ПВД

Table 9. Chemical composition of sample № 4 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,532	Этанол
2	1,679	-
3	1,747	Этилацетат
4	1,774	Изобутанол
5	2,022	-
6	2,198	Изоамиловый спирт
7	2,532	Амиловый спирт
8	2,610	-
9	2,819	-

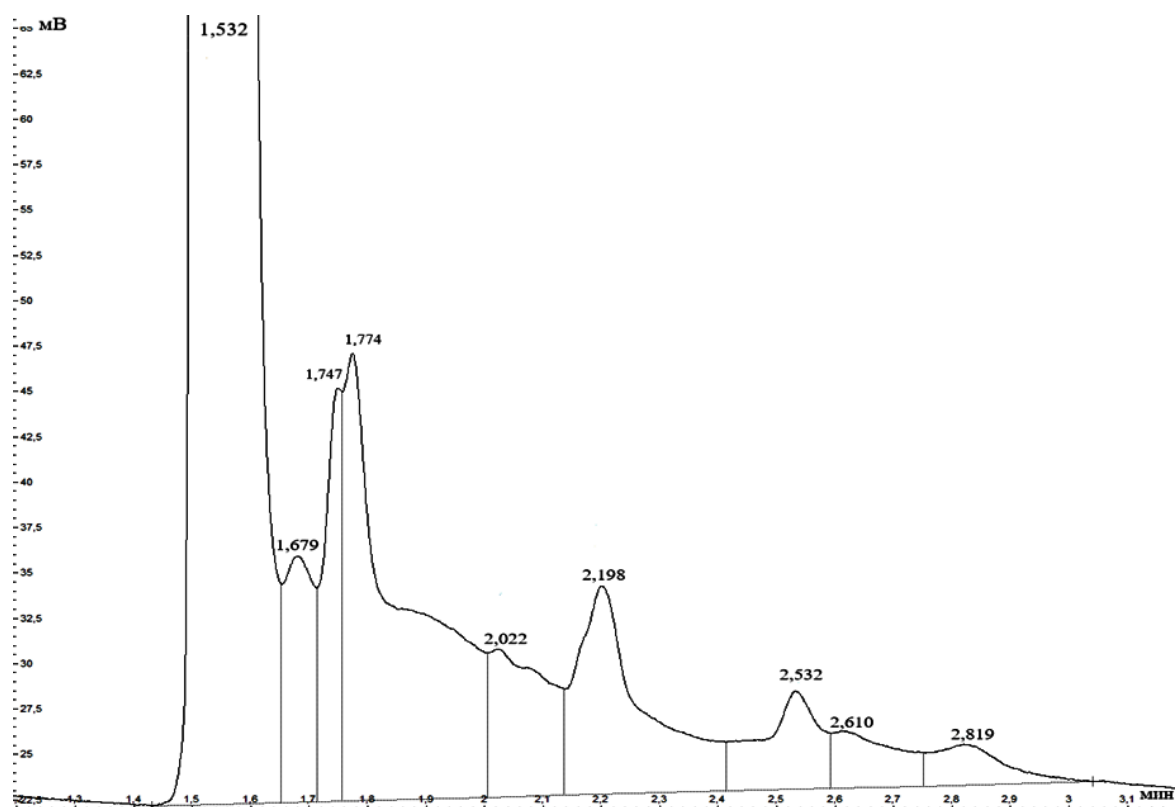


Рис. 9. Хроматограмма образца №4 (самогон с добавлением вишни)

Fig. 9. Chromatogram of sample №4 (moonshine with addition of cherries)

При сравнении хроматограмм образцов 3 и 4 видно, что 4-ый образец содержит больше компонентов в своем составе, чем 3-ий.

Метод ГХ–МС дает полную идентификацию состава образца № 4. На рисунке 10 приведена хроматограмма с делением потока 1:40. В данном случае анализ проводился с 3-ей минуты. Данные по химическому составу образца № 4 приведены в таблице 10.

При сравнении химических составов образцов № 3 и № 4 (рис.7 и 10, идентичные условия анализа) заметно, что самогон с добавлением вишни имеет более богатый состав по компонентам. Такое явление можно объяснить химическим составом мякоти вишни и её косточки.

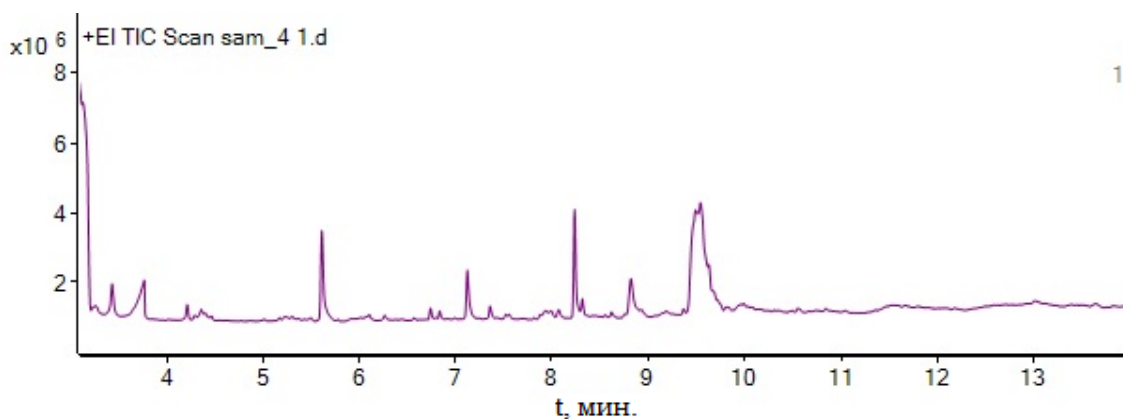


Рис. 10. ГХ–МС хроматограмма образца №4 (1:40)

Fig. 10. GC-MS chromatogram of sample №4 (1:40)

Таблица 10. Химический анализ образца №4 по данным ГХ–МС (анализ с 3–ей минуты)**Table 10.** Chemical analysis of sample №4 according to GC-MS (analysis from 3 minutes)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,136	Этилацетат
2	3,260	Изобутанол
3	3,430	Муравьиная кислота
4	3,764	Уксусная кислота
5	4,209	1-гидрокси-2-пропанон
6	4,291	1,1-диэтоксиэтан
7	5,492	2(5H)-фуранон
8	5,609	Фурфурол
9	6,009	2-пропилфуран
10	6,107	3-фуранметанол
11	6,261	4-циклопентен-1,3-дион
12	6,737	2(5H)-фуранон
13	6,832	1,2-циклопентандион
14	7,122	5-метил-2-фуранкарбоксиальдегид
15	7,355	2,4-дигидрокси-2,5-диметил – 3(2H)-фуран-3-он 3
16	7,521	2H-пиран-2,6(3H)-дион
17	7,983	2,2-диметил-1,3-циклопентандион
18	8,068	Фуранеол
19	8,234	2,5-фурандикарбоксиальдегид
20	8,318	Фуранеол
21	8,819	2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он
22	9,536	5-гидроксиметилфурфурол

Из таблицы 10 видно, что для ароматизированных напитков характерны высшие спирты, органические кислоты, фурановые и терпеновые соединения. С помощью анализа с делением потока 1:40 определили: 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол, 2,5-фурандикарбоксиальдегид и уксусная кислота, появление которых связано с распадом сахаров в кислой среде при высокой температуре. В самогоне основным источником оксиметилфурфурола является сахароза. Пентозы разлагаются с образованием фурфурола, муравьиной кислоты, гексозы до оксиметилфурфурола (ОМФ) и левулиновой кислоты [31]. Соединение 2,5-фурандикарбоксиальдегид образуется при окислении 5-гидроксиметилфурфурола [32, 33]. Это и объясняет такой широкий спектр компонентов 4-го образца.

При проведении анализа с делением потока 1:400 (рис. 11) вода и этанол являются доминирующими веществами в составе пробы (табл. 11). Образец также является безопасным. Насыщенный состав образца № 4 улучшает вкусовые качества самогона, а также понижает крепость с 60 до 29°C. Возможно, это связано с химическим составом вишни и её косточки. Только в составе косточки содержится более 40 компонентов, а в самой мякоти вишни – различные витамины (витамины А, В1, В2, С, В6, В9 и т.д.) и минеральные

вещества (калий, кальций натрий и тд). Наличие некоторых из них в процессе облагораживания понижает крепость за счёт протекания реакций с компонентами, имеющимися в исследуемом образце № 2.

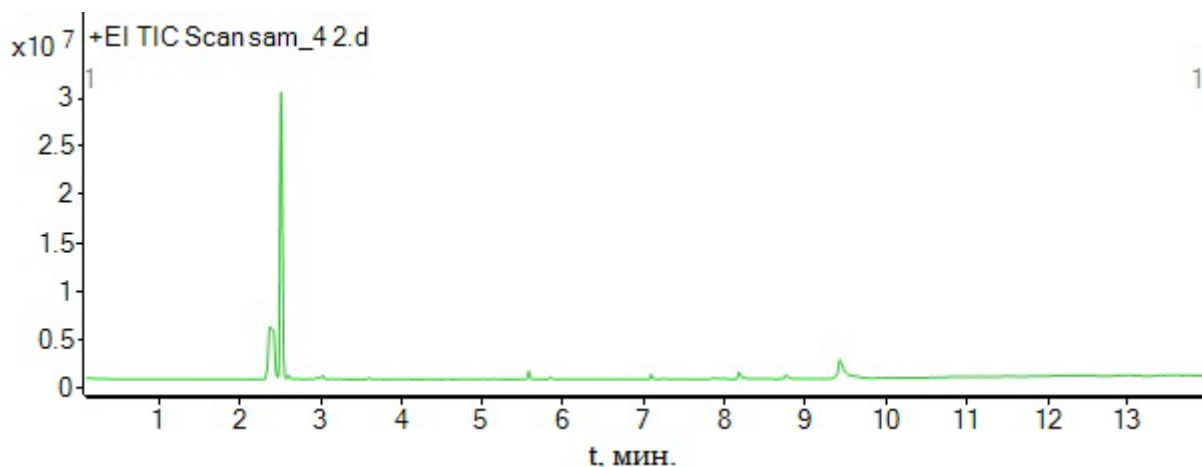


Рис. 11. ГХ – МС хроматограмма образца № 4 (1:400)

Fig. 11. GC-MS chromatogram of sample No. 4 (1:400)

Таблица 11. Химический состав образца №4 по данным ГХ – МС (анализ с 1–ой минуты)

Table 11. Chemical composition of sample №4 according to GC-MS data (analysis from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Имя
1	2,384	Вода
2	2,508	Этанол
3	9,426	5-гидроксиметилфурфурол

В завершении исследования была проведена дегустация. Самогон с добавлением кураги одобрили 65%, оставшаяся часть отдала предпочтение самогону с вишней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данное исследование является актуальным в наше время и помогает определить контрафактные и бракованные партии алкогольной продукции. В ходе эксперимента была установлена точная пропорция исходного сырья для приготовления качественного самогона крепости 50°С в домашних условиях. Экспериментально показано, что процесс облагораживания самогона даёт положительные результаты: улучшает вкусовые качества напитка и понижает его крепость. Установлено, что при соблюдении технологического процесса химический состав самогона не опасен для здоровья человека. Показано, что проведение вторичной перегонки позволяет получить продукт без главного вредного компонента, находящегося в хвостовой фракции – амилового спирта и понижает содержание метанола до

значений, допустимых по ГОСТу 56368 - 2015 (0,05% в перерасчёте на безводный спирт), что в свою очередь играет важную роль для сохранения здоровья человека.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. (2011). *Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков*. М.: URSS. Либроком.
2. Надеждина Н.А. (2003). *50 рецептов самогонварения*. СПб.: ООО Полигон. 24. С. 1–16.
3. Матюша А.Г., Егоров А.С., Петровская М.В. (1964). Исследование баланса эфиров, альдегидов и кислот при брагоректификации спирта, вырабатываемого из патоки. Тр. УкрНИИСП. М.: *Пищевая промышленность*, 9, 44–50.
4. Висневская Г.Л., Егоров А.С., Скирстымонский А.И. (1961). О балансе головных примесей при ректификации спирта. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 143–146.
5. Марийе Ш. (1934). *Перегонка и ректификация в спиртовой промышленности*. М.-Л.: Снабтехиздат.
6. Перельгин В.М., Богданов Ю.П., Салов И.Ф. (1979). Об эффекте пастеризации спирта. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 3, 26–28.
7. Артюхов В.Г., Березникова Д.С., Дубенко Г.В. (1977). Эффективность выделения примесей на верхних тарелках концентрационных колонн. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 5, 25–27.
8. Цыганков П.С., Цыганков С.П. (2001). *Руководство по ректификации спирта*. М.: Пищепромиздат.
9. Грязнов В.П., Богданов Ю.П. (1970). Очистка спирта от метанола в ректификационной колонне. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 8, 5–9.
10. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н., Камчатный Б.И. (2005). Экспериментальное определение содержания примесей в эфиральдегидной фракции. *Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Пищевая промышленность: интеграция науки, образования и производства»*. Краснодар: КубГТУ, С. 123–126. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23201460&pff=1>
11. Перельгин В.М., Ремизов Г.П. (1973). Об оптимальном положении питательной тарелки эспурационной колонны. *Пищевая технология*, 7, 10–13.
12. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. (2008). Способы повышения эффективности очистки пищевого этилового спирта от примесей при брагоректификации. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 1, 5–9.
13. Василевич Н.В., Платошкин Э.Н., Запольский Д.В. (2012). Острые отравления алкоголем и суррогатами алкоголя в клинической практике врача на стационарном этапе лечения. *Проблемы здоровья и экологии*, 1, 38–44. <https://cyberleninka.ru/article/n/ostrye-otravleniya-alkogolem-i-surrogatami-alkogolya-v-klinicheskoy-praktike-vracha-na-statsionarnom-etape-lecheniya>
14. Лужников Е.А., Костомарова Л. Г. (2000). *Острые отравления: руководства для врачей*. М.: Медицина.
15. Разводовский Ю.Е. (2011). Алкоголь и фатальный травматизм. *Медицинские новости*, 3, 51–53. <https://cyberleninka.ru/article/n/alkogol-i-fatalnyy-travmatizm>

16. Ахметов И.Р. (2001). Госпитализации в токсикологические отделения и реанимацию. Сравнительный анализ. *Материалы Российской научной конференции «Медицинские аспекты радиационной и химической безопасности»*. С. 363 – 364.
17. Нургалиев Е.В. (2003). Отравление алкоголем и его суррогатами. *Тезисный доклад II съезда токсикологов России*. С. 389–390.
18. Савчук С.А. (2006). Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами. *Методы оценки соответствия*, 8(2), 30–36.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=23576475>
19. Нужный В.П., Савчук С.А., Демешина И.В., Забирова И.Г., Листвина В.П., Самойлик Д.В., Суркова Л.А., Тезиков Е.Б. (1999). Состав и токсичность самогонов из сахара и меда. *Новости науки и техники. Серия: Медицина. Алкогольная болезнь*, 6, 1–10.
20. Нужный В.П., Савчук С.А., Демешина И.В., Забирова И.Г., Листвина В.П., Самойлик Д.В., Суркова Л.А., Тезиков Е.Б. (2001). *Химический состав, острая и подострая токсичность крепких алкогольных напитков домашнего изготовления (самогоны). Государственный комитет по стандартизации и метрологии РФ. Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная). Проблемы идентификации алкогольсодержащей продукции, Сборник трудов*. Госстандарт России. Москва. С. 138–154.
https://alkogolunet.ru/blog/khimicheskij_sostav_ostрая_i_podostraya_toksichnost_krepkikh_alkogolnykh_napitkov_domashnego_izgotovlenija_samogony_nuzhnyj_v_p_s_a_savchuk/2010-04-21-78
21. Савчук С.А., Кобелев К.В., Рыжова Т.П., Арбузов В.Н., Апполонова С.А., Симонов Е.А., Сорокин В.И. (2003). Применение новых хроматографических методов в исследовании пива. *Пиво и напитки*, 1, 15–23. <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-novyh-hromatograficheskikh-metodov-v-issledovanii-piva>
22. Харин С.Е., Перельгин В.М. (1968). Об эффекте эспюрации. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 2, 133–140.
23. Грязнов В.П., Богданов Ю.П. (1970). Очистка спирта от метанола в ректификационной колонне. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 8, 5–9.
24. Перельгин В.М., Никитина С.Ю., Порохова Н.А. (2003). Оценка гидроселекции в эспюрационных колоннах. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 4, 74–77.
<https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-gidroselektcii-v-epyratsionnyh-kolonnah>
25. ГОСТ Р 51786 – 2001. «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности».
<https://docs.cntd.ru/document/1200025430>
26. Технология фракционной перегонки по Габриэлю.
<https://www.azbukavinokura.com/gabriel> (дата обращения 11.06.2023)
27. Никитина С.Ю., Шорников А.Н. (2022). Современные тренды технологии брагоректификации. *Пищевая промышленность*, 8, 66–70.
<https://doi.org/10.52653/PPI.2022.8.8.014>
28. Короткова Т.Г. (2016). Расчет равновесия кротонового альдегида в схеме брагоректификации. *Известия вузов. Пищевая технология*, 4, 100–102.
<https://ivpt.ru/tocs/352/27/>
29. Короткова Т.Г. (2012). Разработка технологии брагоректификации с повышенным выходом этилового спирта. *Известия вузов. Пищевая технология*, 4, 75–79.
<https://ivpt.ru/tocs/328/25/>
30. Цыганков П.С. (1970). Брагоректификационные установки. *Известия вузов. Пищевая промышленность*, 1, 352.
31. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. (2012). Разработка математической модели периодической ректификации насадочной колонны. *Известия вузов. Пищевая промышленность*, 13, 108–112. <https://ivpt.ru/tocs/326-327/41/>

32. <https://www.chem21.info/page/182083165018107018181068222095128247136085175040/> (дата обращения 12.06.2023).
33. Оксиметилфурфурол. Угринович Б.А., Фарамазян А.С. <http://apiary.su/po-stranitsam-sajta-mir-pchelovodstva/oksimetilfurfurol-ugrinovich-b-a-faramazyan-a-s/> (дата обращения 10.06.2023).

References:

1. Savchuk, S.A., Nuzhnyj, V.P. & Rozhanec V.V. (2011). *Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and drinks made on its basis. Chromatographic analysis of alcoholic beverages*. M.: URSS. Librokom (in Russ.).
2. Nadezhdina, N.A. (2003). *50 recipes for making moonshine*. SPb.: OOO Poligon. 24. pp. 1–16 (in Russ.).
3. Matyusha, A.G., Egorov, A.S. & Petrovskaya, M.V. (1964). Investigation of the balance of esters, aldehydes and acids during the distillation of alcohol produced from molasses. Tr. UkrNIISP. M.: *Pishchevaya promyshlennost'*, 9, 44–50 (in Russ.).
4. Visnevskaya, G.L., Egorov, A.S. & Skirstymonskij, A.I. (1961). About the balance of head impurities in the rectification of alcohol. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 143–146 (in Russ.).
5. Mariye, Sh. (1934). Distillation and rectification in the alcohol industry. M.-L.: Ssnabtekhizdat.
6. Pereygin, V.M., Bogdanov, Yu.P. & Salov, I.F. (1979). On the effect of alcohol pasteurization. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 3, 26–28 (in Russ.).
7. Artyuhov, V.G., Bereznikova, D.S. & Dubenko, G.V. (1977). Efficiency of impurity separation on the upper trays of concentration columns. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 5, 25–27 (in Russ.).
8. Cygankov, P.S. & Cygankov, S.P. (2001). *Guide to the rectification of alcohol*. M.: Pishchepromizdat. (in Russ.).
9. Gryaznov, V.P. & Bogdanov, Yu.P. (1970). Purification of alcohol from methanol in a distillation column. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 8, 5 – 9 (in Russ.).
10. Korotkova, T.G., Konstantinov, E.N. & Kamchatnyj, B.I. (2005). Experimental determination of the content of impurities in the etheraldehyde fraction. *Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation "Food industry: the integration of science, education and production."* Krasnodar: KubGTU. P. 123–126 (in Russ.).
<https://elibrary.ru/item.asp?id=23201460&pff=1>
11. Pereygin, V.M. & Remizov, G.P. (1973). About the optimal position of the nutrient plate of the epuration column. *Pishchevaya tekhnologiya*, 7, 10–13 (in Russ.).
12. Korotkova, T.G. & Konstantinov, E.N. (2008). Methods for increasing the efficiency of purification of food ethyl alcohol from impurities during bragorectification. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 1, 5–9 (in Russ.).
13. Vasilevich, N.V., Platoshkin, E.N. & Zapol'skij, D.V. (2012). Acute poisonings with alcohol and its surrogates. In clinical practice of a doctor at hospital. *Problemy zdorov'ya i ekologii*, 1, 38 – 44 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/ostrye-otravleniya-alkogolem-i-surrogatami-alkogolya-v-klinicheskoy-praktike-vracha-na-statsionarnom-etape-lecheniya>
14. Luzhnikov, E.A. & Kostomarova, L. G. (2000). *Acute poisoning: a guide for physicians*. M.: Medicina. (in Russ.).
15. Razvodovskij, Yu.E. (2011). Alcohol and fatal injuries. *Medicinskie novosti*, 3, 51–53 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/alkogol-i-fatalnyy-travmatizm>
16. Ahmetov, I.R. (2001). Hospitalizations in toxicological departments and resuscitation. Comparative analysis. *Proceedings of the Russian Scientific Conference "Medical Aspects of Radiation and Chemical Safety"*. P. 363–364. (in Russ.).
17. Nurgaliev, E.V. (2003). Poisoning by alcohol and its surrogates. *Abstract report of the II Congress of toxicologists of Russia*. P. 389–390 (in Russ.).

18. Savchuk, S.A. (2006). Quality control and identification of the authenticity of cognacs by chromatographic methods. *Metody ocenki sootvetstviya*, 8(2), 30–36 (in Russ.).
<https://elibrary.ru/item.asp?id=23576475>
19. Nuzhnyj, V.P., Savchuk, S.A., Demeshina, I.V., Zabirowa, I.G., Listvina, V.P., Samojlik, D.V., Surkova, L.A. & Tezikov, E.B. (1999). Composition and toxicity of moonshine from sugar and honey. *Novosti nauki i tekhniki. Seriya: Medicina. Alkogol'naya bolezni*, 6, 1–10 (in Russ.).
20. Nuzhnyj, V.P., Savchuk, S.A., Demeshina, I.V., Zabirowa, I.G., Listvina, V.P., Samojlik, D.V., Surkova, L.A. & Tezikov, E.B. (2001). *Chemical composition, acute and subacute toxicity of strong home-made alcoholic beverages (moonshine). State Committee for Standardization and Metrology of the Russian Federation. Academy of Standardization, Metrology and Certification (training). Problems of identification of alcohol-containing products, Collection of works. Gosstandart of Russia. Moscow. P. 138–154. (in Russ.).*
https://alkogolunet.ru/blog/khimicheskij_sostav_ostraja_i_podostraja_toksichnost_krepkikh_alkogolnykh_napitkov_domashnego_izgotovlenija_samogony_nuzhnyj_v_p_s_a_savchuk/2010-04-21-78
21. Savchuk, S.A., Kobelev, K.V., Ryzhova, T.P., Arbuzov, V.N., Appolonova, S.A., Simonov, E.A., & Sorokin, V.I. (2003). Application of new chromatographic methods in the study of beer. *Pivo i napitki*, 1, 15–23 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-novykh-hromatograficheskikh-metodov-v-issledovanii-piva>
22. Harin, S.E. & Perelygin, V.M. (1968). On the effect of epuration. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 2, 133–140 (in Russ.).
23. Gryaznov, V.P. & Bogdanov, Yu.P. (1970). Purification of alcohol from methanol in a distillation column. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 8, 5–9 (in Russ.).
24. Perelygin, V.M., Nikitina, S.Yu. & Porohova, N.A. (2003). Evaluation of hydroselection in epuration columns. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 74–77 (in Russ.).
<https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-gidroselekcii-v-epyratsionnyh-kolonnah>
25. GOST (State Standard) R 51786 – 2001. Vodka and ethanol from food raw material. Gas-chromatographic method for determination of authenticity (in Russ.).
<https://docs.cntd.ru/document/1200025430>
26. Fractional distillation technology according to Gabriel.
<https://www.azbukavinokura.com/gabriel> (accessed 11.06.2023) (in Russ.).
27. Nikitina, S.Yu. & Shornikov, A.N. (2022). Modern trends in bragorectification technology. *Pishchevaya promyshlennost'*, 8, 66–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.52653/PPI.2022.8.8.014>
28. Korotkova, T.G. (2016). Calculation of balance of croton aldehyde in the circuit of distillation. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 100–102 (in Russ.). <https://ivpt.ru/tocs/352/27/>
29. Korotkova, T.G. (2012). Development of brew rectification technology with high yield of ethanol. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 75–79 (in Russ.).
<https://ivpt.ru/tocs/328/25/>
30. Cygankov P.S. (1970). Bragorektifikatsionny installations. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya promyshlennost'*, 1, 352 (in Russ.).
31. Korotkova, T.G. & Konstantinov E.N. (2012). Mathematical models development of periodic rectification packed columns. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya promyshlennost'*, 13, 108–112 (in Russ.). <https://ivpt.ru/tocs/326-327/41/>
32. <https://www.chem21.info/page/182083165018107018181068222095128247136085175040/> (accessed 12.06.2023) (in Russ.).
33. Oxymethylfurfural. Grinovich, B.A., Faramazyan, A.S. <http://apiary.su/po-stranitsam-sajta-mir-pchelovodstva/oksimetilfurfurol-ugrinovich-b-a-faramazyan-a-s/> (accessed 10.06.2023) (in Russ.).



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25011

Физико-химические процессы токсичных хлорсодержащих кислот в газовой фазе***И. И. Морозов^{1✉}, Е. С. Васильев¹, О. С. Морозова¹, Д. Р. Нигматуллин¹***

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

Поступила в редакцию: 01.10.2023 г.; после доработки: 29.11.2023 г.; принята в печать: 29.11.2023 г.

Аннотация – Антропогенные выбросы в окружающую среду хлоруксусных кислот способствуют вымиранию лесов и разрушению стратосферного озона. Экспериментально исследована кинетика реакции атомов фтора с монохлоруксусной кислотой при комнатной температуре. Метод конкурирующих реакций был применен для определения констант скорости реакции. В качестве конкурентных реакций выступали реакции атомов фтора с циклогексаном и фторэтанолом. Константа скорости реакций атомов фтора с монохлоруксусной кислотой равна $(0,96 \pm 0,38) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Ключевые слова: атмосфера, монохлоруксусная кислота, аэрозоли, масс-спектр, окружающая среда, токсичность, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25011

Physico-chemical processes of toxic chlorine-containing acids in the gas phase***Igor I. Morozov^{1✉}, Evgeniy S. Vasiliev¹, Olga S. Morozova¹, and Danil R. Nigmatullin¹***

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

Received: October 1, 2023; Revised: November 29, 2023; Accepted: November 29, 2023

Abstract – Anthropogenic emissions of chloroacetic acids into the environment contribute to the extinction of forests and the destruction of stratospheric ozone. The kinetics of the reaction of fluorine atoms with monochloroacetic acid was experimentally studied at room temperature. The method of competing reactions was used to determine the reaction rate constants. The competitive reactions were the reactions of fluorine atoms with cyclohexane and fluoroethanol. The rate

constant for the reactions of fluorine atoms with monochloroacetic acid is $(0.96 \pm 0.38) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: atmosphere, monochloroacetic acid, aerosols, mass spectrum, environment, toxicity, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.

ВВЕДЕНИЕ

Хлорсодержащие соединения уже давно считаются имеющими только промышленное происхождение, с презумпцией что производство и выбросы этих соединений могут легко контролировать и регулировать в том случае, если они создали угрозу для жизни на Земле. В последние десятилетия экологические проблемы, такие как разрушение стратосферного озона, загрязнения больших площадей, разливы нефти или загрязнение пищевых продуктов в результате применения пестицидов, переместили хлорсодержащие соединения антропогенного происхождения в центр внимания общества. В результате хлорорганические соединения были тщательно исследованы, и в настоящее время значительная их часть находится под контролем.

Однако наряду с выводами о том, что хлорорганические соединения наносят серьезный ущерб окружающей среде, было обнаружено, что большое количество хлорсодержащих соединений также могут производиться в природе. Хлоруксусные кислоты (ХК) обнаружены в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, природных водоемах [1]. Благодаря своей низкой реакционной способности ХК могут накапливаться, и их негативное воздействие может распространяться на большие территории. Хлорорганические группы связаны между собой, поскольку фотохимическое окисление в атмосфере некоторых летучих хлорорганических соединений является одним из источников фитотоксичных хлоруксусных кислот в окружающей среде.

Более того, ХК производятся в больших количествах естественным путем, например, хлорирование органических веществ почвенными микроорганизмами, морскими водорослями и бактериями соленых озер и демонстрируют сходные пути метаболизма. Выяснение происхождения и судьбы этих галогенорганических соединений необходимо для осуществления мероприятий по противодействию экологическим проблемам, вызванным этими соединениями. Хотя антропогенные источники хлоруксусной кислоты и летучих хлорорганических соединений относительно хорошо известны и находятся под контролем человека, знание соответствующих природных процессов скудны и фрагментированы [2, 3].

ХК образуются в атмосфере в результате химических реакций с участием хлорорганических соединений, в основном хлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлорэтана, окисляющихся в присутствии основных окислителей атмосферы. Все эти соединения широко используются в производстве. Атомы хлора могут вступать в реакцию с органическими веществами на поверхности частиц, присутствующих в атмосфере, приводя к образованию ХК. Одним из важных процессов образования ХК является поглощение трихлорацетальдегида (хлораля), каплями облаков, где происходит их окисление до ХК. Помимо ХК

при окислении хлораля образуются и другие продукты, такие как хлороформ, формальдегид и углекислый газ. Поглощение хлораля каплями облаков может быть наиболее важным каналом формирования ХК.

Галогенированные карбоновые кислоты широко распространены в окружающей среде. Окисление галогенсодержащих углеводородов в нижних слоях атмосферы Земли приводит к образованию ряда вторичных загрязнителей. Некоторые продукты атмосферного разложения хлорфторуглеродов (ХФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ) являются чрезвычайно токсичными веществами: монохлоруксусная кислота (МХУК), дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты. Образование этих токсикантов представляет угрозу для окружающей среды, поскольку они образуются при использовании всех классов заменителей ХФУ, даже гидрофторуглеродов. Образование токсических веществ из относительно безопасных прекурсоров представляет собой очень сложную схему, так как включает процессы как для газовой, так и для водной фазы, а также гетерогенные процессы с участием аэрозолей [4,5].

Галогенуксусные кислоты обычно обнаруживаются в окружающей среде в очень низких концентрациях, что затрудняет точные измерения таких низких концентраций. Несмотря на эти проблемы, в дождевой воде и почве было обнаружено много кислот. Было обнаружено, что преобладающей переносимой по воздуху галоуксусной кислотой в Онтарио (Канада) является МХУК. Полевые измерения концентрации монохлоруксусной кислоты и других галогенсодержащих, проведенные ИФА РАН с помощью передвижной обсерватории «ТРОЙКА-6» [6] на территории Калмыкии и Северо-Западных регионов России, показали, что концентрация МХУК в растительности и почвах Калмыкии значительно превосходит другие места.

Существенными источниками поступления в окружающую среду хлорорганических соединений являются также гербициды, производимые промышленным способом в больших количествах. Дополнительным обильным источником хлорорганических соединений в атмосфере является поливинилхлорид, мономер которого, винилхлорид (ВХ), хорошо известен как канцероген для человека. Сведения о реакционной способности продуктов атмосферного разложения ВХ крайне ограничены [7].

В промышленности выпускается в больших количествах хлорвинил. В технологическом процессе небольшая часть полупродуктов в виде хлорэтилена попадает в окружающую среду в результате нарушения производственных регламентов. Попавший в атмосферу хлорэтилен окисляется гидроксильным радикалом $\text{OH}^\cdot$. Образующийся алкоксирадикал $\text{H}_2\text{OC}-\text{CCl}_2$ реагирует с кислородом воздуха с образованием пероксидных радикалов. На следующем этапе из пероксидного радикала высвобождается радикал $\text{OH}^\cdot$. Конечным продуктом является хлоруксусная кислота, которая появляется в результате нескольких промежуточных стадий внутренней перегруппировки.

Хлорэтилен (винилхлорид) является одним из крупнейших по объёму органических полупродуктов мирового химического производства (мировое производство винилхлорида в 2010 году составило около 35 млн тонн).

Хлорэтан является одним из широко используемых в промышленности газов, что часто приводит к его попаданию в атмосферный воздух в результате нарушений технологических процедур. Далее в результате цикла окисления в атмосфере образуется моноклоруксусная кислота. Дополнительными источниками поступления МХК в окружающую среду являются атмосферная деградация винилхлорида; горение биомассы, хлорсодержащих бытовых и производственных отходов.

Существенным антропогенным источником поступления в окружающую среду хлорорганических соединений является сельское хозяйство, использовавшее хлорацетат натрия в качестве гербицида, производимого в промышленных масштабах. Это приводит к накоплению хлорацетата натрия и продуктов его распада в окружающей среде.

Хлоруксусная кислота и ее натриевая соль являются наиболее промышленно и экономически важными из трех продуктов хлорирования уксусной кислоты.

Применение МХУК. Моноклоруксусная кислота – промежуточный продукт в синтезе индиго и многих других кубовых красителей; её применяют также при получении карбоксиметилцеллюлозы, снотворного средства барбитала, гербицидов (например, солей и эфиров 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты), витамина В6. Иллюстрацией её полезности в органической химии является О-алкилирование салицилового альдегида хлоруксусной кислотой с последующим декарбоксилированием образовавшегося эфира, получая бензофуран.

Токсичность. МХУК является токсичным веществом, негативно воздействующим на окружающую среду и человека. При нормальных условиях МХУК представляет собой твердое вещество с достаточно низким давлением паров, которое оказывает раздражающее действие на дыхательные пути и глаза, а вещество при попадании на кожу может вызвать химические ожоги. Растворы МХУК быстро абсорбируются через кожу, что может вызвать общее отравление организма. МХУК загрязняет атмосферный воздух, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительность, загрязняют почву и изменяют органолептические свойства воды [8,9].

Моноклоруксусная кислота в атмосфере. МХУК образуются в атмосфере в результате химических реакций с участием хлорорганических соединений, в основном хлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлорэтана, окисляющихся в присутствии основных окислителей атмосферы. Исследования показали, что МХУК формируются в атмосфере естественным путем. Есть основания предполагать, что аналогичным образом хлоруксусные кислоты способны частично образовываться в тканях растений [10].

Настоящая работа связана с определением тонкостей механизма реакции радикалов, образующихся при окислении МХУК гидроксильными радикалами. Эти реакции с радикалом ОН уже изучались, но проблема вторичных радикалов, образованных в этих реакциях с молекулярным кислородом атмосферы остается до сих пор не изученной. Это связано с тем, что весьма сложно в лаборатории получить высокие стабильные концентрации радикалов

ОН. Поэтому в работе предложено в качестве источников радикалов $\text{C}^*\text{HClCOOH}$ использовать реакцию атомов фтора с МХУК с использованием методики приведенной в [11, 12]. Для этого предварительно нужно изучить кинетику первичной реакции образования свободных радикалов в реакции атомов фтора с хлоруксусной кислотой.

Цикл МХУК в окружающей среде. На рисунке 1, представленном ниже, изображен цикл монохлоруксусной кислоты в окружающей среде с учетом как антропогенных, так и природных источников.

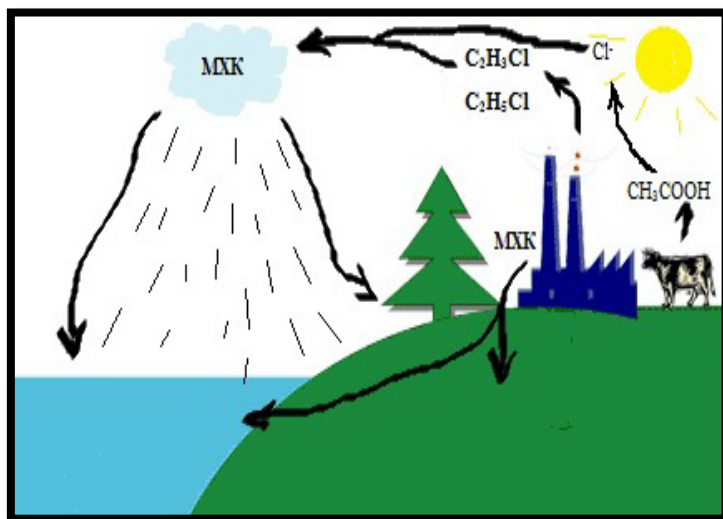


Рис.1. Цикл МХУК (на рис. МХК) в окружающей среде.

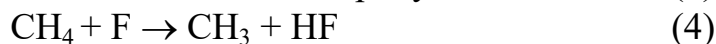
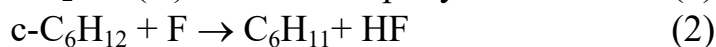
Fig.1. MCAA (in the fig.as МХК) cycle in the environment.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику реакции F-атомов с монохлоруксусной кислотой 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. Концентрации исследуемого соединения (МХУК) и эталонного соединения (ref) вводили в реактор, где протекали две параллельные реакции:



Кинетическое исследование реакции МХУК с атомами фтора состояло из двух серий экспериментов, в которых измеряли отношение k_1/k_{ref} для конкурирующих реакций F-атомов с циклогексаном, и 2-фторэтанолом.



Реакция (4) использовалась для оценки константы скорости реакции (2).

Константы скорости для этих соединений конкурентов известны. Для контроля концентрации МХУК необходимо было определить линии масс-спектра, подходящие для ее идентификации, как описано в следующем разделе.

Экспериментальная установка. Экспериментальная установка была подробно описана в наших предыдущих работах [13]. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2. Атомы фтора получали в высокочастотном разряде (2) смеси F_2 и He (избыток He более 99%). Степень диссоциации фтора составляла 97%, что для концентрации атомов дает верхнюю границу $\sim 30 \times 10^{12}$ атом $см^{-3}$. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла ~ 3 м/с, общее давление в реакторе 1.0 мбар. При подаче в реактор происходило смешивание потока МХУК и газа-носителя гелия.

В опыте концентрации МХУК, фторэтанола и циклогексана в реакторе менялась в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора – от 10 до 15 единиц, в единицах 10^{12} молекула $см^{-3}$.

Регулировка и стабилизация потока газа-носителя осуществлялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron (Type 122A).

Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла (5) и сепаратора (6). Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра (8). Для достижения вакуума между соплом и входной диафрагмой использовались паромасляные диффузионные насосы. Для ионизации реагентов и продуктов реакции использовали электронный удар. Все опыты проводили при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр MC 7303 (7–8).

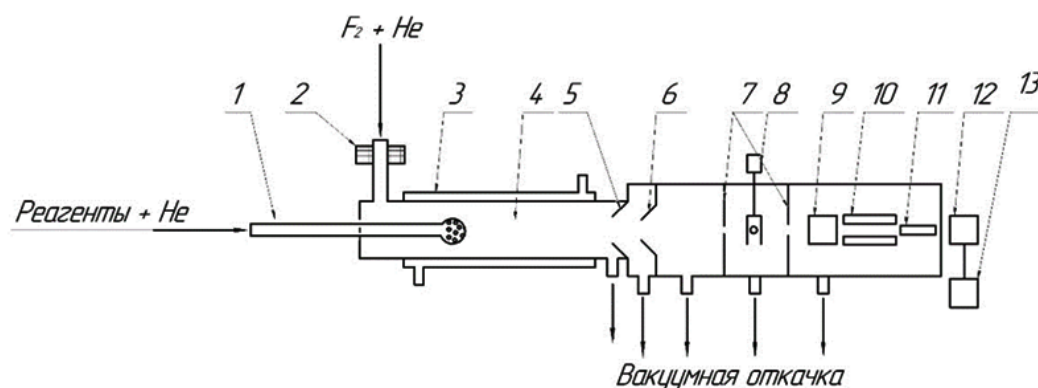


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – линия напуска реагентов в смеси с гелием, 2 – ВЧ разряд на линии подачи молекулярного фтора в смеси с гелием, 3 – термостатирующая рубашка, 4 – зона реакции, 5 – сопло, 6 – сепаратор, 7 – диафрагма, 8 – модулятор пучка, 9 – ионный источник, 10 – электроды квадрупольного масс-анализатора, 11 – вторичный электронный умножитель (ВЭУ), 12 – синхронный детектор, 13 – компьютер.

Fig. 2. Scheme of the experimental setup. 1 – Inlet line for reagents mixed with helium, 2 – RF discharge on the supply line for molecular fluorine mixed with helium, 3 – Thermostatic jacket, 4 – Reaction zone, 5 – Nozzle, 6 – Separator, 7 – Diaphragm, 8 – Beam modulator, 9 – Ion source, 10 – Electrodes of a quadrupole mass analyzer, 11 – Secondary electron multiplier (SEM), 12 – Synchronous detector, 13 – Computer.

Схема напуска газов представлена на рисунке 3.

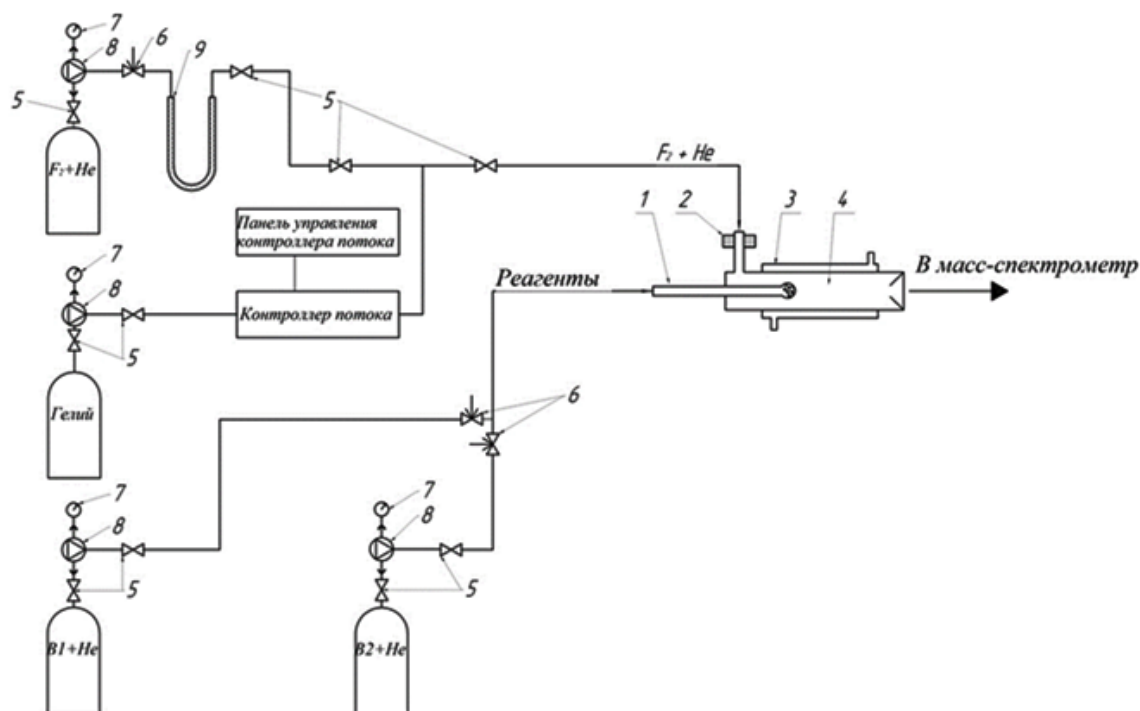


Рис. 3. Схема напуска газов в масс-спектрометр. 1 – Система подготовки и напуска реагентов в реактор, 2 – ВЧ разряд, 3 – Термостат, 4 – Зона реакции, 5 – Запорные вентили, 6 – Регулировочные вентили, 7 – Манометры, 8 – Трехходовой кран, 9 – Ловушка с жидким азотом, B1 – Исследуемое вещество, растворенное в гелии, B2 – Вещество-конкурент, растворенное в гелии.

Fig. 3. Scheme of gas inlet into the mass spectrometer. 1 – System for preparing and introducing reagents into the reactor, 2 – HF discharge, 3 – Thermostat, 4 – Reaction zone, 5 – Shut-off valves, 6 – Control valves, 7 – Pressure gauges, 8 – Three-way valve, 9 – Trap with liquid nitrogen, B1 – Test substance dissolved in helium, B2 – Competitor substance dissolved in helium.

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя (11). Система регистрации включала в себя синхронный детектор (12) (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC (13). Предел детектирования фторэтанола и циклогексана составлял $\sim 10^{10}$ молекула см^{-3} при накоплении сигнала в течение 300 секунд. Реагенты, используемые в эксперименте, и их концентрация представлены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические эксперименты

В опытах концентрации МХУК, фторэтанола и циклогексана в реакторе менялась в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора от 10 до 15 единиц, в единицах 10^{12} молекула см^{-3} .

Хлоруксусные кислоты из-за низкого давления паров не образуют необходимые для изучения кинетики реакций газообразные смеси с гелием. ХУК при комнатной температуре представляет собой кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паров ($\sim 0,1$ Торр). Реагент подавали в проточный реактор, пропуская гелий через U-образную трубку, имевшую стеклянную фритту, на которую насыпали измельченные кристаллы МХУК.

Таблица 1. Концентрации и чистота реагентов при подаче в реактор.**Table 1.** Concentrations and purity of reagents when feeding the mixture into the reactor.

Реагент	Концентрация в He, %	Производитель, чистота
Гелий	100	НИИ КМ; 99,9999%
Монохлоруксусная кислота	Кристаллы	Sigma-Aldrich; > 97%
Фторэтанол	1,6	ХЧ, 99,8 %
Циклогексан	5,6	Sigma-Aldrich; 99%
Фтор	5	98%
Бензол	8,8	ХЧ; 99,8%

Масс-спектры

В предварительных опытах перед началом кинетического эксперимента было проведено измерение масс-спектра электронного удара МХУК ($M=94$, масса в а.е.м.), а также проведено сравнение полученного спектра со спектром, известным из литературы [14]. Спектр получен при энергии электронов 70 эВ. МХУК при комнатной температуре представляла собой некрупные кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паровой фазы ($\sim 0,1$ Торр). Масс-спектр представлен в графической форме на рисунке 4 для диапазона m/z 30–100, в котором расположена основная часть интенсивных пиков.

Метод конкурирующих реакций

Исследуемое вещество (МХУК) и вещество-конкурент в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции. По расходу обоих веществ в реакции определяли отношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_2) согласно уравнению:

$$\ln([X]_0/[X])/\ln([\text{Конкурент}]_0/[\text{Конкурент}])=(k_1/k_2)_{\text{эксп}},$$

где $[X]_0$, $[\text{Конкурент}]_0$ и $[X]$, $[\text{Конкурент}]$ – концентрации исследуемого вещества и вещества-конкурента, $(k_1/k_2)_{\text{экс}}$ – экспериментально определенное отношение константы скорости реакции.

Использованный метод конкурирующих реакций позволяет сравнить результаты, полученные различными экспериментальными методиками.

Масс-спектрометрические особенности

В предварительных опытах было проведено измерение масс-спектра электронного удара монохлоруксусной кислоты, 2-фторэтанола и циклогексана, который сравнивался с масс-спектрами, известным из базы данных NIST [14]. Энергия электронов была 70 эВ.

Выбор веществ-конкурентов должен отвечает двум критериям:

1. Масс-спектры исследуемых веществ не должны перекрываться.
На рисунке 5 показаны фрагменты масс-спектра монохлоруксусной кислоты, 2-фторэтанола (а) и циклогексана (б). Видно, что масс-спектры удовлетворяют этим критериям.
2. Величины констант скорости реакции исследуемого вещества и веществ-конкурентов не должны сильно отличаться друг от друга.

Для наших экспериментов в качестве веществ-конкурентов были взяты 2-фторэтанол ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$) и циклогексан ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$).

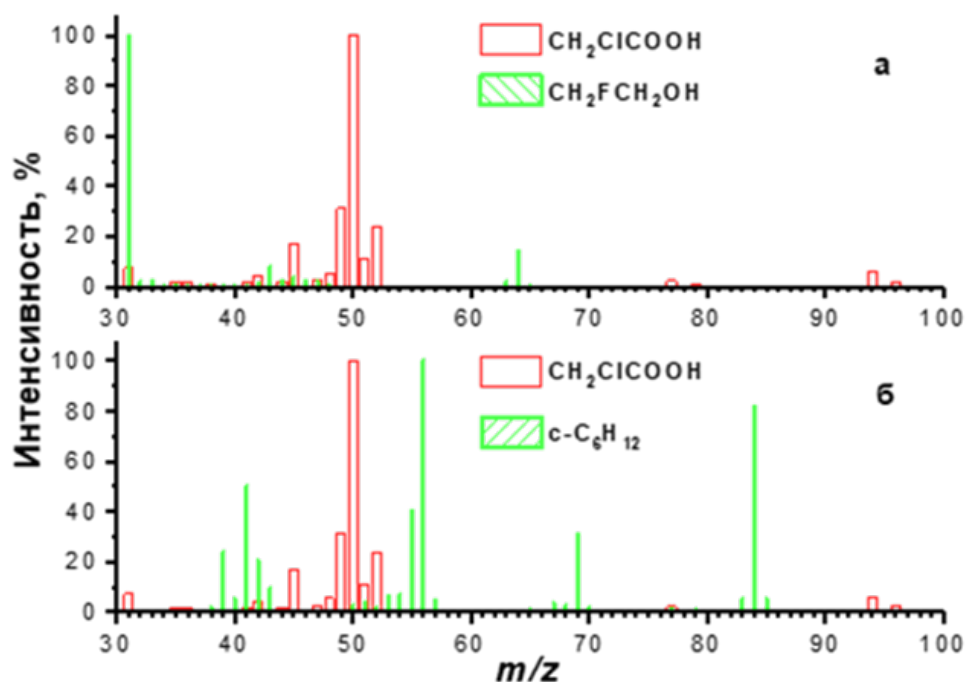


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра монохлоруксусной кислоты, 2-фторэтанола (а) и циклогексана (б) диапазоне m/z 30–100. (с интенсивностью более 1% от высоты пика).

Fig. 4. Fragment of the mass spectrum of monochloroacetic acid, 2-fluoroethanol (a) and cyclohexane (b) in the range m/z 30–100. (With an intensity of more than 1% of the height of the peak).

Реакция монохлоруксусной кислоты с атомарным фтором

Значение константы скорости реакции МХУК и конкурирующих реакций атомов фтора с циклогексаном и 2-фторэтанолом было представлено нами ранее в работе [16], в которой методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакций. Проведя серию дополнительных экспериментов, приведенных в данной публикации, нам удалось получить более точные данные о кинетике реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой



которые составляли $k_3/k_2 = 2,37$ и $k_2/k_4 = 0,69$. $k_2 = (1,38 \pm 0,48) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Других данных для константы скорости реакции 3 нет. Нами была проведена ревизия величины k_2 , основываясь на современных данных констант скорости реакций 4 и 2.

Конкурирующая реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом

На рисунке 5 представлена зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора при $T = 293\text{K}$.

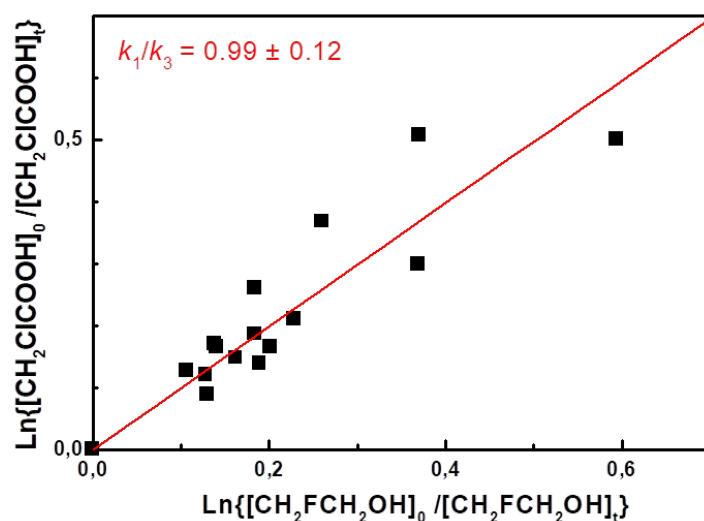


Рис. 5. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора ($T = 293\text{K}$).

Fig. 5. Dependence of the conversion of MCCA in relation to the conversion of 2-fluoroethanol in reactions with fluorine atoms ($T = 293\text{K}$).

Конкурирующая реакция атомов фтора с циклогексаном

Константу скорости k_1 определяли также в эксперименте, где конкурирующей реакцией выступала реакция 2. На рисунке 6. представлена зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора при $T = 293\text{K}$.

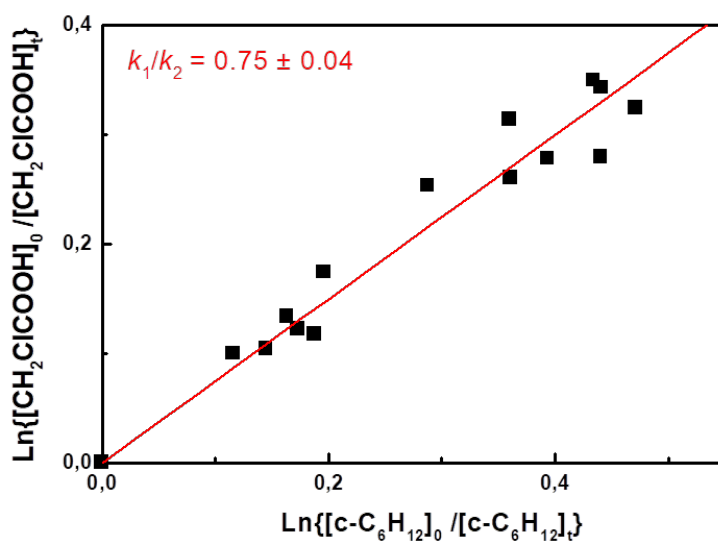


Рис. 6. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора ($T = 293\text{K}$).

Fig. 6. Dependence of the conversion of MCCA in relation to the conversion of cyclohexane in reactions with fluorine atoms ($T = 293\text{K}$).

В опытах было установлено, что глубина превращения МХУК в реакциях с атомами фтора меньше глубины превращения в реакциях с циклогексаном. Отношение $k_1/k_4 = 0,75 \pm 0,04$.

Обсуждение кинетических результатов

Значение константы скорости конкурирующей реакции 3 было представлено нами ранее в работе [13], в которой методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакций 3 и 4, а также 3 и 2, которые составляли $k_3/k_4 = 2,37$ и $k_3/k_2 = 0,69$, $k_3 = (1,38 \pm 0,48) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Других данных для константы скорости реакции 3 нет. Нами была проведена ревизия величины k_3 , основываясь на современных данных констант скорости реакций 4 и 2.



Рекомендуемое в настоящее время значение $k_4 = 6,3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [11], а оценка погрешности составляет 18%. На основании этих величин и установленного отношения k_3/k_4 можно рассчитать значение $k_3 = (1,49 \pm 0,27) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Значение константы скорости k_2 рассчитывали как среднюю величину по имеющимся литературным данным $k_2 = (1,16 \pm 0,21) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Соответственно комбинирование значений $k_3/k_2 = 0,69$ и k_2 дает в результате $k_3 = (8,02 \pm 1,44) 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Скорректированное значение k_3 представляет собой среднее значение, которое составляет $k_3 = (1,15 \pm 0,49) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Комбинируя полученное в опытах отношение $k_1/k_3 = 0,99 \pm 0,12$ с величиной константы скорости конкурирующей реакции k_3 , получаем для k_1 (293K) $= (1,14 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции 3, так и возможно с систематическими ошибками при определении константы скорости реакции 2.

Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции 2, так и возможно с систематическими ошибками при определении констант скорости конкурирующих реакций 3 и 2.

Таблица 2. Константы скорости реакций атомов фтора с монохлоруксусной кислотой с использованием 2-фторэтанола и циклогексана в качестве конкурирующих реакций

Table 2. Rate constants for reactions of fluorine atoms with monochloroacetic acid using 2-fluoroethanol and cyclohexane as competing reactions

Соединение	Конкурирующий реагент	$(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$	Константа скорости, $\times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$
Монохлоруксусная кислота	2-фторэтанол	$0,99 \pm 0,12$	$0,96 \pm 0,38$
	Циклогексан	$0,75 \pm 0,04$	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе экспериментов были рассчитаны константы скорости реакций моноклоруксусной кислот с атомарным фтором, среднее значение которых составило $k_{(F+CH_2ClCOOH)} = (9,6 \pm 3,8) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.
2. Определены отношения констант скорости атомов фтора с моноклоруксусной кислотой по отношению к реакциям атомов фтора с 2-фторэтанолом и с циклогексаном, $k_1/k_{\text{ref}} = 0,99 \pm 0,12$ и $0,75 \pm 0,04$.
3. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии получен масс-спектр моноклоруксусной кислоты, который близок к приведенному в базе данных NIST.
4. Решена проблема ввода моноклоруксусной кислоты в масс-спектрометр. Моноклоруксусную кислоту было невозможно напускать в масс-спектрометр вследствие низкого давления паров и кристаллической структуры кислоты.
5. Полученные результаты могут быть использованы при изучении трансформации галогенсодержащих соединений в окружающей среде, в частности при анализе проб воздуха в районах производства и использования галогенсодержащих кислот.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №122040500060–4).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. 122040500060–4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lifongo, L.L., Bowden, D.J., & Brimblecombe, P. (2010). Thermal degradation of haloacetic acids in water. *Intern J Phys Sci.*, 5(6), 738–747.
2. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., & Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.* 30, 1119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>.
3. Hoekstra, E.J., (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3).
4. Laniewski, K., Boren, H., & Grimvall, A. (1999). Fractionation of halogenated organic matter present in rain and snow. *Chemosphere*. 38(2). 393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00181-7).
5. Reimann, S., Grob, K., Frank, H. (1996). Chloroacetic Acids in Rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 30(7), 2340. <https://doi.org/10.1021/es9507776>.

6. 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).
7. Васильев Е.С., Сыромятников А.Г., Шартава Д.К., Карпов Г.В., Морозов И.И. (2018). Масс-спектрометрическое исследование дихлоруксусной кислоты. *Химическая безопасность*, 2(1). 206. doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894.
8. Laternus, F., Fahimi, I., Gryndler, M., et al, (2005). Natural Formation and Degradation of Chloroacetic Acids and Volatile Organochlorines in Forest Soil. Challenges to understanding. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 12(4), 233–244. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894>.
9. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.695-98 (утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 29.04.1998 N 14) (ред. от 23.05.2001, с изм. от 29.06.2002).
10. Öberg, G.M. (2003). The Biogeochemistry of Chlorine in Soil. In: Gribble, G. (eds) Natural Production of Organohalogen Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, 3, 43–62. Springer. <https://doi.org/10.1007/b10447>.
11. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., & Karpov G.V. (2019). Rate constant for the reaction of F-atoms with trichloroacetic acid, *Intern. J. Chem. Kin.*, 51(12), 909. <https://doi.org/10.1002/kin.21319>
12. Морозов И.И., Васильев Е.С., Хомякова П.С., Морозова О.С., Синюков К.О., Кузнецова Н.Н., Савилов С.В. (2022). Атмосферные процессы с участием токсичных трихлоруксусной и моноклоруксусной кислот. *Химическая безопасность*, 6(2), 187–198. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23012>.
13. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W., Hoyermann, 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>.
14. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
15. Vasiliev, E.S., Morozov, I.I., et al. (2023), Reactions of Halogenated Acetic and Propionic Acids with Fluorine Atoms. *Russ. J Phys. Chem. B*, 17(5), 1091–1097. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.
16. E. S. Vasiliev, G. V. Karpov, D. K. Shartava, et al., (2022), Mass Spectrometric Study of the Reaction of a Fluorine Atom and Monochloroacetic Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B* 16, 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.

References

1. Lifongo, L.L., Bowden, D.J., & Brimblecombe, P. (2010). Thermal degradation of haloacetic acids in water. *Intern J Phys Sci.*, 5(6), 738–747.
2. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., & Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.* 30, 1119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>.
3. Hoekstra, E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3).
4. Laniewski, K., Boren H., & Grimvall, A. (1999). Fractionation of halogenated organic matter present in rain and snow. *Chemosphere*. 38(2). 393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00181-7).
5. Reimann, S., Grob, K., & Frank, H. (1996). Chloroacetic acids in rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 30(7), 2340. <https://doi.org/10.1021/es9507776>
6. 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).
7. Vasiliev, E.S., Syromyatnikov, A.G., Shartava, D.K., Karpov, G.V., & Morozov, I.I. (2018). Mass-spectrometric study of dichloroacetic acid *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(1). 206. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894>. (in Russ.).

8. Laternus, F., Fahimi, I., Gryndler, M., et al, (2005). Natural Formation and Degradation of Chloroacetic Acids and Volatile Organochlorines in Forest Soil. Challenges to understanding (12 pp). *Environmental Science and Pollution Research - International*, 12(4), 233–244. <https://doi.org/10.1065/espr2005.06.262>.
9. Maximum permissible concentrations of pollutants in the atmospheric air of populated areas. Hygienic standards.. ГН 2.1.6.695-98 (By the Decree of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation dated 29.04.1998 N 14) (23.05.2001, 29.06.2002), (excessed 09.09.2023). (in Russ.).
10. Öberg, G.M. (2003), The Biogeochemistry of Chlorine in Soil. In: Gribble, G. (eds) Natural Production of Organohalogen Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, 3, p 43–62. Springer. <https://doi.org/10.1007/b10447>.
11. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., & Karpov, G.V. (2019). Rate constant for the reaction of F-atoms with trichloroacetic acid, *Intern. J.Chem. Kin.*, 51(12), 909. <https://doi.org/10.1002/kin.21319>.
12. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., et al (2022). Atmospheric processes with the participation toxic trichloroacetic and monochloroacetic acids. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 187–198. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23012>. (in Russ.).
13. Vasiliev, 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>.
14. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
15. Vasiliev, E.S., Morozov, I.I., et al. (2023), Reactions of Halogenated Acetic and Propionic Acids with Fluorine Atoms. *Russ. J Phys. Chem.B*, 17(5), 1091–1097. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.
16. Vasiliev, E. S., Karpov, G. V., Shartava, D. K., et al., (2022), Mass Spectrometric Study of the Reaction of a Fluorine Atom and Monochloroacetic Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 16, 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.