

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 12**

Москва  
2022

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVI,  
У78 № 12 (261). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 212 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## Биотехнология и промышленная экология

Полякова Е.Д., Матишова Д.А., Цепелева И.А., Красноштанова А.А.

**ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПОСОМ НА ОСНОВЕ СОЕВГО И ЯИЧНОГО ЛЕЦИТИНА В СРЕДЕ ЖЕЛУДОЧНО-КИШЕЧНОГО ТРАКТА.....8**

Зеленина Д.А.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИАНОБАКТЕРИИ *ARTHOROSPIRA PLATENSIS* ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ОЗЕР .....12**

Алтун Дерья Эйлем Ферхатовна, Тихонова И.О.

**ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.....15**

Пустынская А.С., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СРЕДЫ И УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МЕТИЛОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ.....18**

Нишукова М.А.

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI) ЖЕЛЕЗНОЙ ОКАЛИНОЙ .....21**

Абрамова Е.С.

**СКРИНИНГ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК НА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ .....24**

Ванюшенкова А.А., Тузова Е.С., Панюкова Н.С., Белов А.А.

**ВЛИЯНИЕ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ, В ПРИСУТСТВИИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ, НА СТРУКТУРУ КОЛЛАГЕНА, КАК НА МОДЕЛЬ КОЖИ.....28**

Венедиктова Д.Н., Баурина М.М.

**ПЕРЕКЛОНИРОВАНИЕ ПЦР АМПЛИКОНОВ С ГЕНОМ ЗЕЛЁНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА МЕДУЗЫ *Aequorea victoria* В ШТАММ - ПРОДУЦЕНТ *E. coli* TG1 ПРИ ПОМОЩИ pAL2-T-ВЕКТОРА .....31**

Ветрова М.А., Иванцова Н.А., Логинова А.В., Курбатов А.Ю.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ .....34**

Дубровина В.Н., Кузнецов О.Ю., Иванцова Н.А., Кулебякина А.И.

**ФОТОЛИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА.....37**

Ефимов А.Е., Бубнов А.Г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ БЕЗОТКАЗНОЙ РАБОТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ .....40**

Зайцева А. Д., Кучумов В. А.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С СВЧ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОСТАВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ .....43**

Захарова Д.С., Иванцова Н.А.

**ФОТООКИСЛЕНИЕ НИТРОФУРАЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ОКСИДА КРЕМНИЯ.....46**

Игнашкова Д.А., Сергеев Е.Е., Раков Н.О., Авшалумов А.С., Суясов Н.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВА МЕТИЛОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ ПОЛУОСТРОВА ЯМАЛ.....49**

Каратаева П.Р., Иванцова Н.А.

**ФОТООКИСЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА КАЛИЯ .....53**

Любушкин Т.Г., Носова Т.И., Григорьев Е.А., Кузин Е.Н.

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА И КРАСНОГО ШЛАМА .....56**

Малистина А.Л., Еремина Е.А., Ермоленко Б.В.

**НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ.....59**

Марченкова Н.А., Азопков С.В.

**КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ И СПОРТИВНЫХ ДОБАВОК.....63**

Матиев О.В., Ванюшенкова А.А. Белов А.А.

**БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТОЛИЗА ХИТОЗАНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ПАПАИНОМ.....66**

Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

**ПОГЛОЩЕНИЕ ПАРОВ Н-БУТАНОЛА ИЗ ПОТОКА ВОЗДУХА АКТИВНЫМ УГЛЕМ НА БАЗЕ ИСКОПАЕМОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ .....69**

Гавва М. А., Кузин Е. Н.

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ И ТРАДИЦИОННЫХ КОАГУЛЯНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ .....72**

Пересунько Ю.Д.

**РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОМЕЛА .....75**

Рубин Е.М., Прутских М. С., Ермоленко Б.В.

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ РОССИИ И СТРАН СНГ В УСЛОВИЯХ ПОСТГЛОБАЛИЗАЦИИ.....78**

Юртаева А.А., Жильцова Е.Е., Костылева Е.В., Зиновеев Д.В., Грудинский П.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД .....82**

Соловьев К.Д.

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЛИНИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНОЙ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТАРЫ .....85**

Писаревская В.А., Журавлева А.С., Минич М.В., Бехбудзада Н.Б., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА РОСТ ГРИБОВ РОДА TRICHODERMA В  
УСЛОВИЯХ ЗАЩИЩЕННОГО ГРУНТА .....88**

Подольская К., Баурина М.М.

**ПОСТРОЕНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ  
ФИЛОГЕНЕТИЧЕСКОГО ДЕРЕВА ДРОЖЖЕЙ РОДА SACCHAROMYCES.....92**

Пономарева А.М., Романова М.В., Белодед А.В.

**ПОЛУЧЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ХЛЕБНЫХ ОТХОДОВ  
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ.....95**

Попова Н.М., Вишнякова А.В.

**БИООБРАСТАНИЕ БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ-НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
АНАММОКС-ПРОЦЕССА IN SITU ПРИ АЗОТНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ.....99**

Попова Н.М., Сафонов А.В.

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В БЛИЖНЕЙ  
ЗОНЕ ПГЗРО “ЕНИСЕЙСКИЙ” .....103**

Пустынников И.В., Нистратов А.В., Клименко Н.Н., Сивков С. П.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА ДЛЯ ДИСПЕРСНОГО  
АРМИРОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ .....107**

Смирягин Е.А., Горчакова Л.Д., Евдокимова С.А., Шакир И.В.

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ИНУЛИНОВОГО ТИПА ИЗ  
ПЛОДОВ ЖЕЛУДЕЙ.....109**

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

**СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ ШЕЛУХИ РИСА, ВЫРАЩЕННОГО В МЬЯНМЕ.....112**

Соколова М.В., Иванцова Н.А.

**ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ТАНИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ .....115**

Стасенко А.И., Романова М.В., Белодед А.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АДАПТАЦИИ БАКТЕРИЙ XANTHOMONAS CAMPESTRIS К  
ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ СТРЕССУ НА БИОСИНТЕЗ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ .....118**

Грошева С.В., Куликова Н.В., Тихонова И.О.

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА  
ДЕСТРУКЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ (БИОРЕМЕДИАЦИИ).....122**

Куликова Н.В., Грошева С.В., Тихонова И.О.

**ЛИЗИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ  
СТРУКТУРАТОРОВ ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ.....126**

Лузева Ю.С., Буймова С.А., Бубнов А.Г., Буймов С.Д.

**КАЧЕСТВО РОДНИКОВОЙ ВОДЫ .....129**

|   |            |
|---|------------|
| Лапин И.И., Пичугов Р.Д., Пономарева Е.А., Нистратов А.В.   |            |
| <b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА.....</b>   | <b>134</b> |
| Саранцева А.А.  |            |
| <b>ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА .....</b>   | <b>137</b> |
| Седова А.Н.   |            |
| <b>РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДА МАГНИЯ ДЛЯ НУЖД РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....</b>  | <b>140</b> |
| Сергеев Е.Е., Игнашкова Д.А., Шабронов С.С., Раков Н.О., Суясов Н.А.  |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВА МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ ПОЛУОСТРОВА ЯМАЛ.....</b>   | <b>142</b> |
| Шульц Л.В., Красноштанова А.А.  |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАХМАЛ-АЛЬГИНАТНЫХ ПЛЁНОК .....</b>   | <b>145</b> |
| Ерохин Л.М., Красноштанова А.А.   |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ К АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТАБИЛЬНОСТИ ПРИ ХРАНЕНИИ .....</b>  | <b>148</b> |
| Дебердеева А. Т.  |            |
| <b>ОЧИСТКА ФИЛЬТРАТА ТКО С ПОМОЩЬЮ ПАЛЫГОРСКИТОВОЙ ГЛИНЫ.....</b>   | <b>152</b> |
| Горохова М.В., Костылева Е.В. Иванцова Н.А.   |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ФОТООКИСЛЕНИЯ И ОЗОНИРОВАНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС .....</b> | <b>155</b> |
| Бушева А.В., Хажиева Г.Р., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В.  |            |
| <b>ВЫДЕЛЕНИЕ ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ БИОДЕСТРУКТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЧВЕННЫХ СРЕД.....</b>  | <b>158</b> |
| Хажиева Г.Р., Бушева А.В., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В.  |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ВОДНОЙ МИКРОФЛОРЫ Р. БРАТОВКА, НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>                                | <b>161</b> |
| Строев Е.П., Калёнов С.В., Абурджания В.З., Градова Н.Б., Сивков С.П.   |            |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОРМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ В СОСТАВЕ ДОБАВКИ К БИОБЕТОНУ.....</b>  | <b>164</b> |
| Раков Н.О., Игнашкова Д.А., Сергеев Е.Е., Авшалумов А.С., Суясов Н.А.   |            |
| <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ.....</b>  | <b>167</b> |
| Коваль К.А., Крюков А.Ю., Десятов А.В.  |            |
| <b>РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО АНОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ.....</b>  | <b>169</b> |

Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ УНТ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....172**

Цоголакян А.Р., Красноштанова А.А.

**ПОДБОР УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ.....175**

Чурина А.А, Иванцова Н.А.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ОКСИДА КРЕМНИЯ.....178**

Чурина А.А, Иванцова Н.А.

**ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ.....181**

Шевченко А.Т., Ванюшенкова А.А., Панюкова Н.С., Пузанова Н. Д., Белов А.А.

**ДЕЙСТВИЕ НА КОЛЛАГЕН РАЗЛИЧНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ. ЛИДОКАИН.....184**

Шокодько М.И., Ванюшенкова А.А., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Белов А.А.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ СОЗДАНИИ НОВЫХ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАНОЗАЖИВЛЕНИЯ.....187**

Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛТОЧНЫХ БЕЛКОВ .....190**

Якубович М.И., Красноштанова А.А.

**ПОДБОР УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ КЕРАТИНА ИЗ ПЕРЬЕВ ПТИЦ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ.....194**

Соколова Е.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г., Каленов С.В., Суханов Ю.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СШИТЫХ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ, НА ОСТРУЮ ТОКСИЧНОСТЬ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ.....197**

Шакуля В.А., Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

**АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЭК ЦЕНТРАЛЬНОАЗИАТСКИХ СТРАН СНГ И ПОДХОДЫ К ОБОСНОВАНИЮ РАЗВИТИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....201**

Морозов И.И., Васильев Е.С., Нигматуллин Д.Р., Морозова О.С., Кузнецов О. Ю., Савилов С.В.

**ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГОРЕНИИ ТОЛУОЛА НА ВОЗДУХЕ .....208**

УДК: 577.11

Полякова Е.Д., Матишова Д.А., Цепелева И.А., Красноштанова А.А.

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПОСОМ НА ОСНОВЕ СОЕВГО И ЯИЧНОГО ЛЕЦИТИНА В СРЕДЕ ЖЕЛУДОЧНО-КИШЕЧНОГО ТРАКТА

**Полякова Екатерина Денисовна, Матишова Дарина Андреевна, Цепелева Ирина Андреевна** студентки 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Красноштанова Алла Альбертовна** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; email: aak28@yandex.ru.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия; 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье исследуется поведение в модели ЖКТ человека липосомальных частиц, полученных тепловым методом из яичного и соевого лецитина. Для изучения липосом применялись турбидиметрия, измерение  $\zeta$ -потенциала, йодного числа.*

**Ключевые слова:** липосомы, лецитин, дзета-потенциал, турбидиметрия, ферментативное расщепление.

## RESEARCHING THE METHOD OF OBTAINING LIPOSOMES AND THEIR ABSORPTION IN THE GIT

Poliakova E.D., Matishova D.A., Tsepeleva I.A., Krasnoshtanova A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article examines the behavior of liposomal particles obtained by the thermal method from egg and soy lecithin in a model of the GIT. Turbidimetry, measurement of  $\zeta$ -potential, and iodine number were used to study liposomes.*

**Keywords:** liposomes, lecithin, zeta potential, turbidimetry, enzymatic digestion.

Липосомы можно охарактеризовать как ассоциированные коллоиды, построенные из амфотерных молекул липидов, которые в водной среде самоорганизуются в сферические замкнутые структуры. Они состоят из одной или нескольких мембран; размер колеблется от 20 нм до нескольких микрометров, тогда как толщина мембран составляет около 4 нм. Липосомы играют важную роль в коллоидной науке как модель мембраны, а также используются в биологических, фармацевтических и медицинских исследованиях, поскольку являются наиболее эффективными носителями для введения многих различных агентов в клетки. Липосомы находят широкое применение в биотехнологии, они интересны благодаря структуре их мембран, аналогичной клеточной мембране. Способность образовывать комплексы с молекулами нуклеиновых кислот также является отличительной для липосом. Липиды, формирующие бислойную мембрану, обеспечивают инкапсулирование молекул ДНК или РНК, а также лекарственных препаратов различной природы, их внутриклеточную доставку и выход из эндосом.

За последние годы достигнуты явные успехи в разработке лекарственных препаратов, особенно в области средств для неотложной помощи. Тем не менее, продолжают активные исследования, направленные на поиск или создание наночастиц и различных композиций на их основе. Таким образом, получение липосом является актуальным направлением для получения структур адресной доставки лекарственных средств. Липосомы способны к биодegradации, обеспечивают защиту включенных в них соединений от воздействия ферментов, снижению токсического воздействия инкапсулированных веществ, пролонгации их

действия. Актуальность данной работы, таким образом, вызвана неугасающим интересом ученых к поиску новых средств адресной доставки лекарств и исследованию областей применения липосом.

Основным материалом для получения липосом являются фосфолипиды, как правило, природного происхождения. В данной работе, как уже упоминалось, частицы были получены из лецитина, который представляет собой смесь фосфолипидов и триглицеридов с небольшим количеством примесей. Основу для этой группы представляют фосфолипиды – их, как правило, содержится от 65 до 75%. Так как фосфолипиды и растительного, и животного происхождения схожи с человеческими и способны к встраиванию в мембраны, были использованы яичный (животного происхождения) и соевый (растительного происхождения) виды лецитина.

Целью данной работы является получение липосом тепловым методом, а также исследование их поведения в модели желудочно-кишечного тракта человека. Объектом исследования являются липосомы, полученные из яичного и соевого лецитина.

Важным преимуществом липосом как одного из средств доставки лекарств является относительная простота их получения. В литературе описаны различные методы получения липосомальных частиц. Одни из наиболее широко используемых: тепловой, конвекционный, звуковой методы, метод высокого давления, метод растворения и удаления детергента и метод испарения с обращением фаз. В проведенном исследовании липосомы были получены с помощью теплового метода [1].

Использовалась следующая методика: навеску исходного лецитина гомогенизировали в 50 мл дистиллированной воды, чтобы содержание липида в

среде составляло 0,5, 0,75, 1,0, 2,0, 3,0 масс%. Различные концентрации использовались для подбора наилучшей концентрации лецитина. Полученный гомогенат подвергали гидратированию в течение 2 ч. Затем к полученной суспензии добавляли 3,0 об% глицерина и термостатировали 1,5 ч при температуре 65-70°C. По истечении времени термостатирования субстанцию оставляли для формирования липосом на одну неделю. После этого полученные суспензии микроскопировали с увеличением  $\times 40$ , чтобы выявить концентрацию лецитина, при которой в суспензии образовывалось максимальное количество липосомальных частиц. Было выявлено, что наилучшими являются концентрации лецитина равные 1,0 и 3,0 масс%. Дальнейшие эксперименты проводили именно с этими концентрациями.

Затем для получения более однородной по размерам смеси липосом осуществляли их гомогенизацию. На лабораторном гомогенизаторе IKA T25 digital ULTRA-TURRAX® было исследовано наилучшее время проведения процесса. Для этого растворы с содержанием липида 1,0 и 3,0 масс% подвергали гомогенизации в течение 15-120 сек до с интервалом в 15 сек. На каждом этапе гомогенизированные частицы микроскопировали. К частицам предъявлялось следующее требование: после гомогенизации частицы должны быть примерно одинакового размера, ровной округлой формы, равномерно распределены в поле зрения. Таким образом, было установлено, что после 1,5 минут рассматриваемые препараты практически не меняются, соответственно, это время было выбрано как наилучшее. К тому же, было установлено, что наиболее хорошо гомогенизации подвергаются суспензии с содержанием липидов 3 масс%, поэтому дальнейшие исследования проводились с ними. Полученные липосомы были высушены при температуре 50°C.

На следующем этапе работы был исследован процесс ферментативного разрушения полученных липосом в ЖКТ, отдельно рассматривались такие отделы как: ротовая полость, желудок и кишечник. Были воспроизведены физиологические условия, соответствующие каждому этапу переваривания (температура, продолжительность, концентрация и активность ферментов, концентрация электролитов, pH). Для ротовой полости использовался фермент амилаза, для отдела желудка – пепсин, для кишечника – трипсин и химотрипсин [2]. Рассмотрим более подробно применённую модель ЖКТ.

Пищеварение представляет собой совокупность химических, физических и механических процессов, главная цель которых является расщепление компонентов пищи на более простые для всасывания и участия в метаболизме. Пищеварительная система человека состоит из ротовой полости, глотки, пищевода, желудка, двенадцатиперстная кишка, тонкого и толстого кишечника.

В ротовой области происходит механическая и химическая обработка пищи. Главным ферментом является  $\alpha$ -амилаза, который в свою очередь расщепляет полисахариды до олигосахаридов. Активен в нейтральной среде (pH 6,7 – 7,0).

В желудке белки расщепляются до поли-, олигопептидов разного размера и аминокислоты под действием таких ферментов желудочного сока как, пепсин, гастрин, желатиназа. Липаза мало активна в желудке, но способна незначительно расщеплять жиры на глицерин и жирные кислоты. Оптимальный pH 1,5 – 2,5.

Заключительный этап переваривания пищи происходит в кишечнике. Сам процесс пищеварения на этом этапе происходит за счет сока поджелудочной железы, желчи и др. Трипсин и химотрипсин расщепляют белки и полипептиды до низкомолекулярных пептидов и аминокислот. Желчь повышает активность панкреатической липазы, эмульгирует жиры, после чего они легче расщепляются, активирует ферменты поджелудочной железы, а также инактивирует пепсин. Кислотность в разных отделах желудка варьируется от слабощелочной до слабокислой.

Для моделирования процессов, протекающих в пищеварительном тракте, необходимо учитывать большое количество параметров: pH среды, температуру, ферменты и т.д., поэтому был использован Протокол статического метода изучения пищеварения *in vitro* [2], который включает в себя состав биологических жидкостей, моделирующих слюну (SSF), желудочный (SGF) и кишечные (SIF) соки. Рекомендуемая температура на всех этапах моделирования - 37°C.

Моделирование начиналось с подготовки биологических жидкостей для стадий пищеварения, которые готовились согласно протоколу. Концентрацию  $\text{CaCl}_2$  для каждой стадии рассчитывали индивидуально и добавляли уже в готовый буферный раствор.

Условия моделирования:

- Ротовая полость: SSF, pH 7, 15 минут, фермент амилаза, активность 1500 ед/г;
- Желудок: SGF, pH = 3, 2 часа, фермент пепсин, активность 115000 ед/г;
- Кишечник: SIF, pH = 7, 1 час, фермент трипсин (активность 1801 ед/г) и химотрипсин (активность 1917 ед/г) в соотношении 4:1.

Соотношение по весу фермент:субстрат = 1:1000 для всех случаев.

Было проведено две серии экспериментов: 1) параллельный профиль, т.е. исследовали гидролиз отдельно в ротовой полости, желудке и кишечнике, 2) последовательный профиль, когда одна и та же порция липосом последовательно инкубировалась в среде, соответствующей определенному отделу ЖКТ.

На каждом этапе параллельного профиля отбирали пробы для измерения оптической плотности при 480 нм: для ротовой полости – каждые 5 минут, для желудка и кишечника – каждые 15 минут.

В ходе имитации желудочно-кишечного тракта на разных стадиях наблюдалась деструкция липосом, что выражалось в увеличении оптической плотности.

По результатам эксперимента (рис.1) было выявлено, что максимальная оптическая плотность для соевого лецитина (1) достигалась в ротовой полости за 5 минут, в желудке – за 60 минут, в кишечнике – за 30 минут. В случае с яичным лецитином (2): в ротовой полости – за 10 минут, в желудке - за 15 минут, в кишечнике – за 30 минут.

На основе этих данных были отобраны пробы липосом в самом начале процесса переваривания, через время, при котором наблюдалось максимальное значение оптической плотности, и в конце процесса переваривания. Для каждого образца был определен размер липосом и  $\zeta$ -потенциал. Полученные результаты представлены ниже (Таблица 1). Было установлено, что с течением времени липосомы значительно увеличиваются в размерах в среде ЖКТ (например, после нахождения в среде желудка в течение 120 минут размер липосом превышает более, чем в 10 раз исходный). Одновременно с этим наблюдалось уменьшение  $\zeta$ -потенциала с течением времени. Это обуславливается разрушением липосом, а также изменениями при окислении конфигурации отрицательно заряженных полярных групп молекул фосфолипида и соответственно изменению ориентации вблизи поверхности бислойной мембраны.

В ходе исследования последовательного профиля после максимального для каждого отдела ЖКТ времени эксперимента были отобраны пробы липосом, для которых определялись размер частиц и  $\zeta$ -потенциал. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

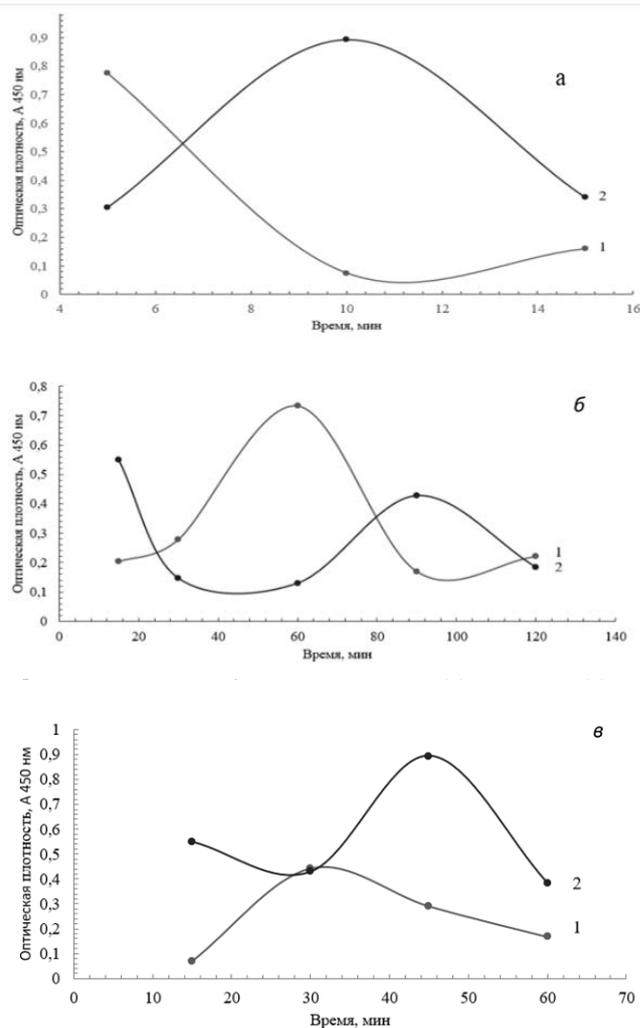


Рис. 1. Зависимость гидролиза липосом, полученных из соевого (1) и яичного (2) лецитина в ротовой полости (а), в желудке (б) и кишечник (в), от времени.

Таблица 1 – Изменение размера и  $\zeta$ -потенциала липосом в различных отделах ЖКТ для параллельного профиля

| Яичный лецитин    |                        |             | Соевый лецитин    |                        |             |
|-------------------|------------------------|-------------|-------------------|------------------------|-------------|
| Проба             | $\zeta$ -потенциал, мВ | Размер, мкм | Проба             | $\zeta$ -потенциал, мВ | Размер, мкм |
| Нулевая           | 34±4                   | 2-7         | Нулевая           | 36±4                   | 4-10        |
| Рот (15 мин)      | 31±3                   | 15-25       | Рот (15 мин)      | 25±2                   | 15-20       |
| Желудок (15 мин)  | 32±4                   | 10-15       | Желудок (60 мин)  | 25±2                   | 70-80       |
| Желудок (120 мин) | 12±1                   | 100-110     | Желудок (120 мин) | 8±1                    | 110-120     |
| Кишечник (45 мин) | 27±3                   | 85-95       | Кишечник (30 мин) | 28±3                   | 60-70       |
| Кишечник (60 мин) | 16±2                   | 90-100      | Кишечник (60 мин) | 24±2                   | 40-50       |

Таблица 2 - Изменение размера и  $\zeta$ -потенциал липосом в различных отделах ЖКТ для последовательного профиля

| Яичный лецитин    |                        |             | Соевый лецитин    |                        |             |
|-------------------|------------------------|-------------|-------------------|------------------------|-------------|
| Проба             | $\zeta$ -потенциал, мВ | Размер, мкм | Проба             | $\zeta$ -потенциал, мВ | Размер, мкм |
| Рот (15 мин)      | 31±2                   | 17±0,9      | Рот (15 мин)      | 34±2                   | 5±3         |
| Желудок (120 мин) | 7±0,4                  | 35±2        | Желудок (120 мин) | 24±1                   | 26±1,3      |
| Кишечник (60 мин) | 29±2                   | 32±2        | Кишечник (60 мин) | 32±2                   | 21±1        |

Было установлено, что для последовательного профиля характерно уменьшение  $\zeta$ -потенциала, а также увеличение размеров частиц, что связано с их разрушением, аналогично параллельному профилю. Так как разрушение липосом – обратимый процесс, под действием среды кишечника можно наблюдать агрегацию, сопровождающуюся существенным увеличением  $\zeta$ -потенциала, а также небольшим уменьшением размеров.

Также в ходе экспериментов было изучено количественное высвобождение доксорубина в ЖКТ. Для этого использовались липосомы, полученные тепловым методом из соевого лецитина. Доксорубин добавлялся на стадии гомогенизации липосом в соотношении 100 мг/л. Полученные липосомы были высушены при температуре 50°C. Из 100 мл раствора было получено 8,9 грамм липосом, содержание доксорубина в них составило 0,112%. Каждая проба содержала из 0,5 г содержала 0,56 мг доксорубина.

В ходе имитации желудочно-кишечного тракта на разных стадиях наблюдалась деструкция липосом и высвобождение доксорубина. Концентрация доксорубина в надосадочной жидкости определялась по калибровочному графику. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Высвобождение доксорубина при моделировании ЖКТ

| Проба               | Высвобождение доксорубина, мг | Высвобождение доксорубина, % |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Рот (15 минут)      | 0,250                         | 2,72                         |
| Желудок (120 минут) | 0,407                         | 22,33                        |
| Кишечник (60 минут) | 0,630                         | 62,44                        |

Таким образом, были исследованы получение липосом тепловым методом и поведение частиц в ЖКТ. По результатам проведённых экспериментов была подобрана эффективная методика получения и сделаны выводы о высокой степени расщепления липосом в ЖКТ человека. Были проведены исследования последовательного и параллельного профилей. Для параллельного по данным о  $\zeta$ -потенциале можно судить о разрушении частиц, соответственно, должно высвобождаться включенное вещество. По таблице изменения размеров можно судить максимальной степени разрушения частиц при максимальном времени нахождения частиц в среде ЖКТ. Для последовательного профиля были сделаны выводы об агрегатном состоянии липосом после прохождения всей модели ЖКТ человека. Опыты с высвобождением доксорубина подтвердили наибольшее разрушение липосом в кишечнике; соответственно, включённые вещества наиболее полно высвобождаются там.

#### Список литературы

1. Забодалова Л.А., Чернявский В.А., Ищенко Т.Н., Скворцова Н.Н. Получение липосом из соевого лецитина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2011
2. Шанская А.И., Пучкова С.М., Яковлева Т.Е. Липосомы - перспективная форма лекарственных препаратов // Медицина экстремальных ситуаций. 2011
3. Brodtkorb, A., Egger, L., Alming, M., Alvito, P., Assunção, R., Ballance, S.,... Recio, I. INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion // Nature Protocols. 2019. 14(4), 991–1014. doi:10.1038/s41596-018-0119-1

УДК 606, 574.5

Зеленина Д.А.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИАНОБАКТЕРИИ *ARTHOROSPIRA PLATENSIS* ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ОЗЕР

Зеленина Д.А., магистр, инженер лаборатории Химии технеция Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4.

*zelenina\_darya\_soboleva@mail.ru*

В статье изучен эффект применения *A. Platensis* для добычи урана из солено-щелочного озера Танатар Кулундинской степи. Был проанализирован рост *A. Platensis* при разных концентрациях соледержания и диапазонах pH, близким к значениям озера Танатар. Обнаружено, что наличие урана в растворе не влияет на рост *A. Platensis*. Установлено, что способность живого организма иммобилизовать уран значительно выше, чем у мертвой биомассы. Результаты десорбция урана показали, что из биомассы, после ее сбора, уран оптимально выделять 0,1 М раствором соды.

Ключевые слова: уран, добыча, безопасность, атомная энергетика, солено-щелочные озера

USE OF CYANOBACTERIUM *ARTHOROSPIRA PLATENSIS* FOR URANIUM EXTRACTION FROM ALKALINE LAKES

Zelenina D.A.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

In the article the effect of using *A. Platensis* for uranium extraction from the saline-alkali Lake Tanatar of the Kulunda Steppe was studied. The growth of *A. Platensis* at different salt concentrations and pH ranges close to those of Lake Tanatar was analysed. The presence of uranium in solution was found to have no effect on the growth of *A. Platensis*. The ability of a living organism to immobilise uranium was found to be significantly higher than dead biomass. The results of uranium desorption showed that from the biomass, once collected, uranium is optimally extracted with a 0.1 M soda solution.

Key words: uranium, mining, safety, nuclear energy production, saline-alkaline lakes

## Введение

По предварительной оценке, общее содержание урана в соленой воде морей и озер больше 4500 мегатонн. За счет притока растворенного урана с водой рек и осадения на дно, его концентрация в воде практически не меняется. [1] Добыча урана из воды является более безопасным способом, чем добыча в рудниках из-за отсутствия радиоактивной пыли и отходов. На данный момент для извлечения урана из морской воды используют сорбенты на основе различных полимеров, акриловой шерсти, вымоченной в полимерах, а также минеральные природные сорбенты с применением панцирей ракообразных [2]. Один из способов извлечения урана из воды – применение живых галофильных или галотолерантных организмов. Одним из перспективных галофильных микроорганизмов являются цианобактерии рода *Arthrospira*, в частности, *Arthrospira platensis*. За счет химических и биологических процессов цианобактерия способна накапливать тяжелые металлы [3] и радионуклиды  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{233}\text{U}$  [4,5]. Газовые вакуоли образованные многочисленными везикулами с цилиндрическими продольными сечениями и шестиугольным поперечным сечением обеспечивает плавучесть *A. platensis*, что позволяет легко извлекать цианобактерию с поверхности воды.

В данной работе использован штамм *A. platensis* CNM-СВ-02 из национальной коллекции непатогенных организмов института микробиологии академии наук Молдовы, культивированный на среде Зарука.

В динамической системе озера Танатар, содержащим уран, идет постоянная миграция веществ из ила в толщу воды и обратно. Соледержание озера Танатар 60 гр/дм<sup>3</sup>. Вода содержит в себе следующие вещества (мг / дм<sup>3</sup>): Бор – 26,9, Натрий – 22358,3, Магний – 27,6, Кремний – 2,79, Фосфор – 14,8, Сера – 961,9, Калий – 209,9, Кальций – 4,68, Ванадий – 0,052, Железо – 0,099, Мышьяк – 0,25, Бром – 42,6, Уран – 0,19.

Осадки озера имеет в своем составе вещества (mg/kg): Na – 35100, Mg – 7140, Cl – 8400, K – 13700, Ca – 55700, Mn – 169, Fe – 5580, U – 1,6.

## Результаты

Важным этапом работы была оценка роста *A. platensis* при разных значениях pH (рис.1) и соледержании (рис.2).

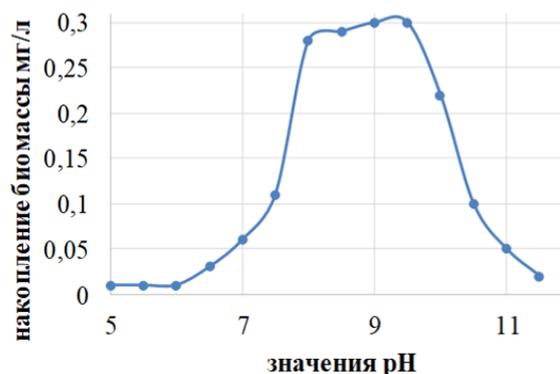


Рис.1. Скорость накопление биомассы *A. platensis* на среде Зарука при разных значениях pH

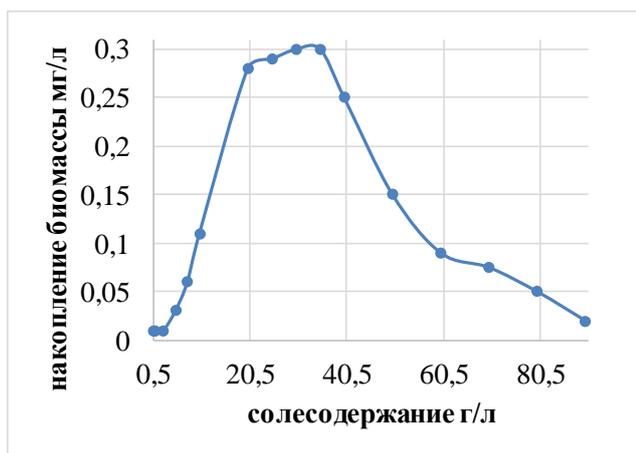


Рис.2. Скорость накопления биомассы *A. platensis* на среде Зарука при разном солесодержании (NaCl).

Установлено, что рост клеток *A. platensis* проходил в широких диапазонах pH (от 7 до 11, с оптимальными значениями 8-10.) и концентрации соли. Оптимум солесодержания находился в пределах концентраций 20-50 г/л. Таким образом, *A. platensis* является экстремофильным организмом, что позволяет получать биомассу в условиях соленого озера Танатар.

#### Определение сорбционных свойств биомассы цианобактерии *Arthrospira platensis*

Эксперимент по сорбции  $^{233}\text{U}$  на биомассе спирулины проходил с использованием сухой биомассы и биомассы, культивированной в среде Зарука. В первом случае результаты можно оценивать как химическое взаимодействие радионуклидов с поверхностью клеток, во втором как совокупность химических и биологических процессов (активной аккумуляции и т.д.). Результаты приведены на рис.3

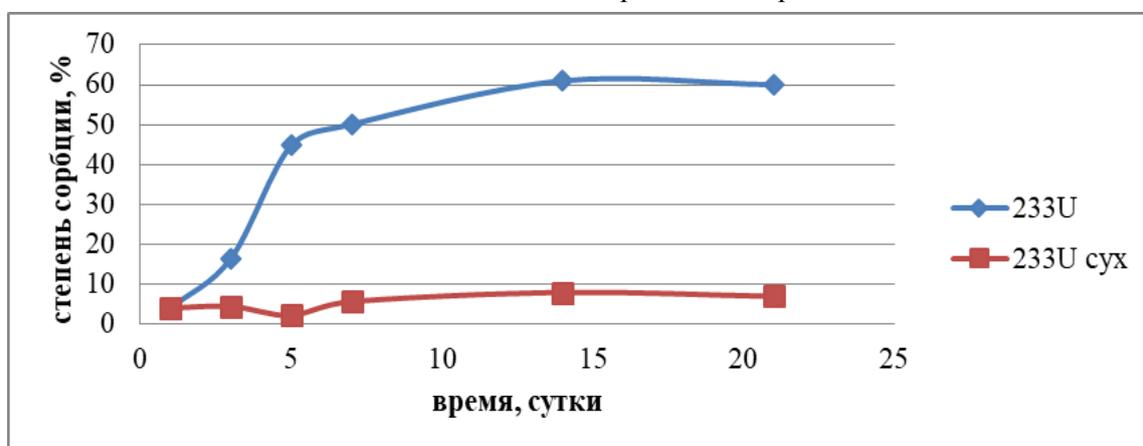


Рис.3. Степень сорбции  $^{233}\text{U}$  высушенной и живой биомассой *A. Platensis*

В результате эксперимента было доказано, что способность иммобилизовать уран у живого организма, существенно больше, чем у мертвого, что объясняется вовлечением в механизм иммобилизации физиологических процессов. При этом не наблюдалось значительного эффекта вымывания радионуклидов за 21 день.

При росте с  $^{233}\text{U}$  была проведена оценка эффективности образования биомассы в живом эксперименте (рис.4). Установлено, что использованные в экспериментах  $^{233}\text{U}$  не приводил к снижению роста биомассы.

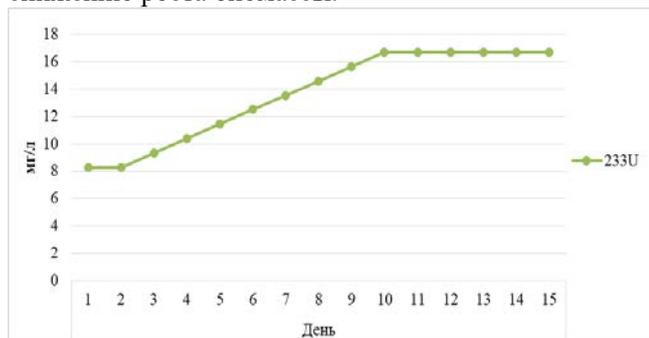


Рис.4. Кинетика роста биомассы

Таким образом, доказана эффективность использования спирулины в качестве интродуцированного штамма для накопления и извлечения урана из водоемов с высоким солесодержанием и щелочными значениями pH.

#### Десорбция

В результате десорбционного эксперимента (рис.5) установлено, что при обработке солевым раствором с ионной силой, соответствующей таковой в клетке, извлечение урана не превысило 1%.

При обработке сорбента 0,1М соляной кислотой, разрушающей в основном ионные связи и карбонатные комплексы, из биомассы вышло 40% урана.

Основная часть урана вышла только при обработке биомассы 0,1 % раствором соды, дающем сильнощелочную реакцию.

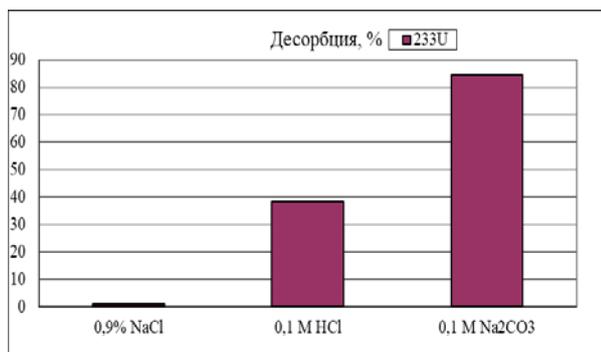


Рис.5 Результаты десорбции радионуклидов с биомассы

**Заключение.** *A. Platensis* является перспективным штаммом для интродукции в соленощелочные озера, такие как *Танатар*, с содержанием урана, так как рост клеток может проходить в диапазонах pH 7 до 11 и концентрации соли 5-70 г/л, а содержание радиоактивного металла не влияет на их рост. *A. Platensis* в данных условиях способна иммобилизовать (за счет эффекта биоаккумуляции) уран.

Высокая скорость роста биомассы позволяет многократное использование в течение одного вегетационного периода после извлечения с поверхности озера и переработки клеток. Стоит добавить, что высушивание клеток дает эффективное

снижение объема радионуклидов, а после сушки клеток возможно их сжигание до зольного остатка.

#### Список литературы

1. Ковалева О. С. Оценка безопасности способов добычи урана //Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: сборник трудов XI Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи, 9-11 апреля 2020 г., Юрга. – Томский политехнический университет, 2020. – С. 75-77.
2. Габалова, Д. В. Способы добычи урана в мире / Д. В. Габалова, С. А. Ращепкина // Наукосфера. – 2021. – № 6-1. – С. 212-217.
3. Zinicovscaia I. et al. Biosorption of Re (VII) from batch solutions and industrial effluents by cyanobacteria *Spirulina platensis* //CLEAN–Soil, Air, Water. – 2018. – Т. 46. – №. 7. – С. 1700576.
4. Zinicovscaia I. et al. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira (Spirulina) Platensis* for radionuclides //Algal Research. – 2020. – Т. 51. – С. 102075.
5. Cecal A. et al. Uptake of uranyl ions from uranium ores and sludges by means of *Spirulina platensis*, *Porphyridium cruentum* and *Nostok linckia* alga //Bioresource Technology. – 2012. – Т. 118. – С. 19-23.

УДК 662.613.1

Алтун Дерья Эйлем Ферхатовна, Тихонова И.О.

## ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Алтун Дерья Эйлем Ферхатовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; adereylem@yandex.ru.

Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье описана сложившаяся ситуация с обращением с золошлаками в Российской Федерации на 2022 год, выделены основные проблемы, препятствующие утилизации золошлаков. а также предложены способы применения золошлаковых отходов и сделаны вывод о необходимых мерах для увеличения объемов утилизации золошлаковых отходов.*

*Ключевые слова: отходы, золошлаки, вторичное сырье, ресурсосбережение, уголь, энергетика*

## EVALUATION OF PROSPECTS FOR THE USE OF ASH AND SLAG WASTE IN THE RUSSIAN FEDERATION

Altun D.E.F., I.O. Tikhonova

*The article describes the current situation with the handling of ash and slag in the Russian Federation for 2022, highlights the main problems that impede the disposal of ash and slag. as well as methods for the use of ash and slag waste are proposed and a conclusion is made about the necessary measures to increase the volume of ash and slag waste disposal.*

*Key words: waste, ash and slag, secondary raw materials, resource saving, coal, energy*

### Сложившаяся ситуация с золошлаками в Российской Федерации

На сегодняшний день в Российской Федерации накоплено более 1,2 млрд. т золошлаковых отходов [1]. Ежегодно сжигается более 123 млн. т твердого топлива для получения электрической энергии, в результате чего образуется дополнительно свыше 20 млн. т золошлаков. По разным оценкам, сейчас в Российской Федерации утилизируется только 10–15% золошлаковых отходов, остальная часть размещается на объектах размещения отходов (золоотвалах), за счет размещения этих отходов уже изъято из оборота более 28 тыс. га земель[1].

На сегодняшний день в Российской Федерации 68 из 125 существующих золоотвалов заполнено на 80%, поэтому их дальнейшая эксплуатация вскоре будет невозможной, а постройка новых золоотвалов требует серьезных капиталовложений и изъятия большой площади земель из хозяйственного оборота. Данная ситуация является огромной проблемой, так как прекращение использования угля как топлива невозможно, а сохранение существующей модели поведения с обращением золошлаковыми отходами (ЗШО) приведет к дополнительным затратам и, как следствие, к повышению цен на электро- и теплоэнергию.

Минэнерго России ставит перед собой стратегическую задачу по снижению углеродного следа топливно-энергетического комплекса, для чего разработан «Комплексный план по повышению объемов утилизации продуктов сжигания твердого топлива (ПСТТ) на угольных ТЭЦ и котельных», который должен обеспечить к 2035 году утилизацию 50% ЗШО[4].

Комплексный план Минэнерго России состоит из следующих мероприятий:

1. Ввод возможности использования ЗШО при ликвидации горных выработок и рекультивации земель;
2. Стандартизация (дополнение старых стандартов и разработка новых ГОСТ);
3. Экономическое стимулирование вовлечения ЗШО в хозяйственный оборот, а также сбыта золошлаковых материалов и продукции из них;
4. Стимулирование НИОКР в области утилизации ЗШО;
5. Реализация пилотных проектов по утилизации ЗШО:
  - применение ЗШО для формирования изолирующего слоя на полигонах ТБО,
  - применение ЗШО в качестве материала для рекультивации горных выработок,
  - высокотехнологичная переработка ЗШО, в т.ч. с извлечением ценных компонентов (угольного недожога, железного концентрата, песчаного грунта);
6. Разработка предложений по повышению уровня цифровизации утилизации ЗШО, относящихся к V классу опасности;
7. Разработка мероприятий, направленных на повышения уровня просвещения населения в области обращения с ЗШО;
8. Создание условий для подготовки квалифицированных специалистов в области утилизации ЗШО[4].

На сегодняшний день в Российской Федерации используется около 5-7 % ЗШО, однако при переходе на экономику замкнутого цикла имеет смысл рассматривать ЗШО не как неиспользуемые отходы, но как вторичный материальный ресурс. Минэнерго

России разработана дорожная карта [1], которая содержит перечень пилотных проектов по использованию золошлаковых материалов (ЗШМ) в автодорожном строительстве, а также в цементной промышленности [4].

#### **Характеристика золошлаков**

Золошлаковые отходы – это твердые продукты, образуемые в результате сжигания угольного топлива, т.е. минеральная несгорающая часть угля, состоящая из золы уноса и топливного шлака:

1) Зола уноса – тонкодисперсный материал, остающийся после сжигания угля в топках котлоагрегатов, уносимый дымовыми газами и собираемый золоулавливающими устройствами. Золоуносы различаются по степени дисперсности [5].

2) Топливный шлак – угольные остатки в виде черных камней, скапливающийся в нижней части топочного пространства котлоагрегатов и удаляемый в расплавленном или спекшемся состоянии.

Смесь золы уноса, топливного шлака и воды представляет собой золошлаковый материал (ЗШМ), который в виде пульпы поступает для размещения на золошлакоотвалы [6].

#### **Размещение золошлаков**

В зависимости от устройства системы золошлакоудаления формируются:

1) насыпные («сухие») отвалы, обычно обустроиваются на месте выработанного карьера или других малоценных земель,

2) намывные («пляжевые») для влажного золоудаления, включают территорию намыва свежего материала и отстойный пруд-водоем, в котором осаждаются мелкие фракции золы, а верхний слой обеззоленной воды используется для нужд тепловой электростанции.

В Российской Федерации в основном используются намывные золошлакоотвалы. Следует отметить, что ЗШО с сухого золоотвала значительно проще пустить на переработку, чем с намывного золоотвала.

#### **Оценка возможности практического применения ЗШО**

К основным принципам государственной политики в области обращения с отходами отнесена комплексная переработка материально-сырьевых ресурсов в целях уменьшения количества отходов, что соответствует принципам экономики замкнутого цикла [11].

Преимущества использования ЗШО как вторичных материальных ресурсов в рамках экономики замкнутого цикла очевидны:

1. Сохранение первичных (природных) ресурсов, а также экономия средств при замещении ЗШО строительных дорожных материалов (щебень, песок и проч.);

2. Снижение негативного антропогенного воздействия на окружающую среду за счет отсутствия разработки месторождений строительных материалов (песок, щебень), которая приводит к нарушению рельефа (карьеры, выработки) и отрицательно влияет на уровень грунтовых вод;

3. Сокращение выбросов парниковых газов (климатическая составляющая), за счет сокращения производства строительных материалов – отрасли нуждаются в больших количествах известняка ( $\text{CaCO}_3$ ), который при высоких температурах должен обжигаться для производства извести ( $\text{CaO}$ ) и расплавов с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для изготовления цементного клинкера, при этом неизбежно выделяется  $\text{CO}_2$ . По предварительным оценкам Минэнерго России, использование ЗШО в производстве цемента создаст потенциал для снижения ежегодного объема выбросов  $\text{CO}_2$  в строительной отрасли России на 6,17 млн т (0,3 % от годового объема выбросов) [5];

4. Сокращение площади земель, изымаемых из оборота при создании золошлакоотвалов;

5. Снижение экологической нагрузки (сокращение пылевой нагрузки, сокращение расхода воды для промывки, исключение вероятности прорыва дамбы, сокращение загрязнения почвогрунтов и грунтовых вод);

6. Отсутствие дополнительных затрат на размещение и хранение ЗШО.

Самыми крупными потребителями на товарном рынке является строительная индустрия и промышленность строительных материалов. Использование золошлаков снижает себестоимость ряда строительных материалов (цемент, сухие строительные смеси, бетон, строительные растворы) на 15–30%.

ЗШО могут эффективно применяться в дорожном строительстве, при организации насыпей, выравнивании оврагов или неровностей рельефа, что способствует снижению себестоимости проводимых работ. Проблема состоит в том, что работа с новым материалом требует новой технологии, что не всегда удобно строителям [6].

ЗШО используют для рекультивации участков, не вовлеченных в оборот из-за неудобного рельефа или последствий предыдущего использования – рекультивация нарушенных земель (технический этап). Также ЗШО могут применяться для ликвидации горных выработок. Данная практика особенно актуальна для ТЭС, расположенных в относительной близости к разрабатываемым месторождениям [9], и технология описана в п. 2.2.7.3.3 «Закладка выработанного пространства и рекультивация земельных участков» ИТС 37-2017 [7]. Также ЗШО могут применяться при эксплуатации и рекультивации объектов размещения отходов (ОРО) [8].

Кроме того, особенности строения ЗШО способствуют активной разработке методов их использования в водоочистке. Предполагается, что в этой сфере они смогут заменить активированный уголь и ионообменные смолы. Зола уноса тепловых электростанций является перспективным материалом для синтеза цеолитов, обладающих высокими адсорбционными характеристиками для отверждения радиоактивных отходов, извлечения нефтепродуктов из сточных вод и катализаторов [8].

Существует возможность применения золошлаков в процессе обезвреживания отходов I и II класса

опасности. Добавление золы уноса позволяет повысить водонепроницаемость цементного камня, уменьшить тепловыделение при гидратации клинкера и улучшить текучесть цементной пасты [8].

В зарубежной и отечественной практике зола уноса используется в качестве добавки при цементовании радиоактивных отходов. При покрытии таким раствором создается непроницаемый барьер, благодаря чему предотвращается распространение загрязняющих веществ в окружающую среду и предотвращается возможность горения [8].

Также ЗШО являются перспективным сырьем для извлечения ценных компонентов для высокотехнологичных производств могут быть выделены редкоземельные металлы [8].

### Экономические и законодательные проблемы утилизации ЗШО

При использовании ЗШО можно получить прямую выгоду, например, в виде выручки от реализации самих ЗШО как вторичных материалов или реализации уже готовых продуктов: также при утилизации ЗШО будет сокращена плата за НВОС и отпадет потребность в расширении объектов негативного воздействия или строительстве новых [2].

Гармонизация законодательств по проблеме обращения с ЗШО энергетического комплекса является одним из важнейших условий для эффективного использования мирового опыта применения наилучших доступных технологий не только в области обращения с ЗШО, но и экологических аспектов энергетики угольных ТЭС в целом. Отсутствие гармонизированных правовых и нормативных документов является реальным тормозом не только для внедрения НДТ по обращению с золошлаками непосредственно на ТЭС, но и использованию вторичной продукции из ЗШО, что негативно влияет на сроки возвратности инвестиций [6].

### Выводы

Для успешной реализации плана по увеличению объемов утилизации ЗШО со стороны государства должна исходить финансовая и административная поддержка:

1. использование ЗШО в проектах по государственному и муниципальному заказу для увеличения рынка сбыта;
2. Включение технологий по утилизации ЗШО в Информационно-технические справочники по НДТ;
3. Льготы на внедрение НДТ при утилизации ЗШО;
4. Стимулирование железнодорожных перевозок ЗШО и продуктов их переработки (льготные тарифы);
5. Разработка инструментов налогового стимулирования утилизации ЗШО.

### Список литературы

1. Министерство энергетики РФ: [сайт]. – 2019 - URL: <https://minenergo.gov.ru/> (дата обращения: 22.03.2022). Текст электронный.

2. Клепча К. Дело в шлаке/ Клепча К. - Текст: электронный // Эксперт.ру: [сайт]. -2021 -31 мая. - URL: <https://expert.ru/expert/2021/23/delo-v-shlake/>(дата обращения: 09.04.2022).

3. Федеральный классификационный каталог отходов: ресурс-справочник: [сайт]. -2021. URL: <http://kod-fkko.ru/> (дата обращения: 09.03.2022) - Текст: электронный.

4. Ассоциация содействия развитию промышленного кластера по использованию и переработке золошлаковых материалов: [сайт] -URL: <http://cluster55.ru/>(дата обращения: 14.05.2022). -Текст: электронный.

5. ГОСТ 25818-2017. Золоуноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия // Электронный фонд нормативно-правовой информации Консорциума “Кодекс”. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200080578> - (дата обращения: 07.03.2022) - Текст: электронный.

6. Саньков П.А. Петр Саньков: о золошлаках, многомиллионной экономии и рекультивации свалок: интервью директора по реализации золошлаковых материалов СГК. — Текст: электронный. - URL: <https://nsk.rbc.ru/nsk/12/03/2021/60499d809a79477e676a01d0> - Дата публикации: 12.03.2021.

7. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 38-2017 «Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии». [http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1132&etkstructure\\_id=1872](http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1132&etkstructure_id=1872) (дата обращения: 09.04.2022).

8. Сникаркарс П.Н. Утилизация золошлаков ТЭС как новая кросс-отраслевая задача/ Сникаркарс П.Н., Золотова И.Ю., Осокин Н.А. -Текст: электронный// Энергетическая политика. 2017. № 7. С. 34-45. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/utilizatsiya-zoloshlakov-tes-kak-novaya-krossotraslevaya-zadacha> (дата обращения: 08.03.2022).

9. Рычков М. Богатство на отвалах: как применяют золошлаки?/ Рычков М. - Текст : электронный // sibgenco.online: [сайт]. URL: <https://sibgenco.online/news/element/wealth-in-the-dumps-how-to-apply-slag> (дата обращения: 09.04.2022).

10. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» // Правовая поддержка “Консультант Плюс”. URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34823/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/) (дата обращения 07.05.2021) - Текст: электронный.

11. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» // Правовая поддержка “Консультант Плюс”. URL: [https://docs.cntd.ru/document/901711591http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34823/](https://docs.cntd.ru/document/901711591http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/) (дата обращения 07.05.2021) - Текст: электронный.

УДК 628.358

Пустынская А.С., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СРЕДЫ И УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МЕТИЛОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ

**Пустынская Алеся Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Побережный Даниил Юрьевич**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии, d.poberezhniy1@gmail.com;

**Калёнов Сергей Владимирович**, д.т.н, доцент кафедры биотехнологии; 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

*В настоящей работе представлено влияние температуры, pH и аэрации на синтез экзополисахаридов тремя метилотрофными бактериями. Наибольший выход ЭПС был достигнут при pH среды равном 5,5 и температуры культивирования 34°C. Интенсивная аэрация способствовала большему накоплению экзополисахаридов в случае штамма П-1. Культура 2м продуцировала большие количества ЭПС при более низкой аэрации. В результате постановки отсеивающего эксперимента было установлено, что наибольшее влияние на накопление ЭПС оказывают нитраты, соли аммония и кальция.*

**Ключевые слова:** метилотрофные бактерии, экзополисахариды, синтез биополимеров, метанол, оптимизация культивирования

## STUDY OF THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF THE MEDIUM AND THE CONDITIONS OF CULTIVATION OF METHYLOTROPHIC BACTERIA FOR THE SYNTHESIS OF EXOPOLYSACCHARIDES

Pustynskaya A.S., Poberezhniy D.Y., Kalenov S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This paper presents the effect of temperature, pH, and aeration on the synthesis of exopolysaccharides by three methylotrophic bacteria. The highest yield of EPS was achieved at a medium pH of 5.5 and a cultivation temperature of 34°C. Intensive aeration contributed to a greater accumulation of exopolysaccharides in the case of strain P-1. Culture 2m produced large amounts of EPS at lower aeration. As a result of the screening experiment, it was found that nitrates, ammonium and calcium salts have the greatest effect on the accumulation of EPS.*

**Keywords:** methylotrophic bacteria, exopolysaccharides, synthesis of biopolymers, methanol, the optimization of culture

### Введение

Метилотрофные бактерии — это разнообразная группа организмов, способных расти на восстановленных углеродных субстратах без углерод-углеродных связей (C<sub>1</sub>-соединениях) и использовать их как источник углерода и энергии. Примером таких одноуглеродных субстратов является метанол, кроме того, некоторые из них способны потреблять метан, метансульфонат, метилированные амины, галогенированные углеводороды и некоторые другие C<sub>1</sub>-соединения [1].

Рост бактерий на метане и метаноле был впервые описан почти столетие назад. Тем не менее, эта область долго не исследовалась с точки зрения практического применения. Интерес к метилотрофам заметно вырос в последнее время в связи с активным исследованием путей метаболизма метанола. Но то, что данные микроорганизмы имеют большой потенциал для промышленного применения, известно уже давно [2]. Особый интерес представляют метилотрофы, способные синтезировать экзополисахариды (ЭПС).

Бактериальные ЭПС являются важнейшими продуктами промышленной биотехнологии, востребованность которых определяется их уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая вязкость растворов, способность к

гелеобразованию, псевдопластичность [3]. Их синтез способны осуществлять многие группы микроорганизмов, однако метилотрофные бактерии, утилизирующие непищевые доступные C<sub>1</sub>-соединения в качестве источника углерода и энергии, имеют определенные технологические и экономические преимущества [4]. В связи с чем, поиск новых метилотрофов – продуцентов ЭПС является актуальной задачей.

Известно, что на синтез экзополисахаридов микроорганизмами оказывают влияние различные физические и химические факторы, например кислотность питательной среды, аэрация, природа источника углерода и азота, температура, культивирования, и т. д [5]. Таким образом, целью данной работы являлось изучения влияния условий культивирования и состава питательной среды на синтез экзополисахаридов метилотрофными бактериями.

### Экспериментальная часть

В качестве материала для выделения продуцентов ЭПС были взяты образцы проб из пещеры около озера Рица, а также пробы почвы в окрестностях города Пицунда, Абхазия. Из накопительных культур, полученных из данных образцов, был отобран ряд изолятов метилотрофных бактерий, чьи колонии отличались высокой степенью ослизненности. Для

дальнейшей работы были выбраны 3 наиболее перспективные культуры: 2м, 3м и П-1.

Для культивирования метилотрофных бактерий использовали минеральную среду состава (г/л):  $(NH_4)_2SO_4$  -0,5,  $KNO_3$  -0,5,  $MgSO_4$  -1,  $CaCl_2$  -0,002, NaCl – 0,5, KCl – 0,15, дрожжевой экстракт – 0,2, пируват натрия – 0,2,  $KH_2PO_4$  -0,54,  $Na_2HPO_4$  -0,58, раствор микроэлементов для среды AMS [6] – 2 мл/л. В качестве источника углерода в среду вносилось 2,5 мл/л метанола и 2,5 мл/л глицерина. Бактерии выращивали в колбах объемом 250 мл на термостатируемом шейкере при 180 об./мин и 30 °С в течение 1-3 суток. Оптическую плотность культуральной жидкости измеряли на фотоэлектроколориметре при длине волны равной 540 нм. Концентрацию экзополисахаридов определяли фенол-сернокислотным методом, при длине волны 490 нм [7].

На первом этапе работы было изучено влияние условий культивирования на рост и синтез ЭПС культурами 2м и П-1.

При определении влияния начального значения рН ростовой среды на синтез экзополисахаридов было установлено, что наибольший выход ЭПС в исследуемом диапазоне достигается при начальном рН культуральной жидкости равной 5,5 (рис.1), что подтверждается экспериментальными данными [8].

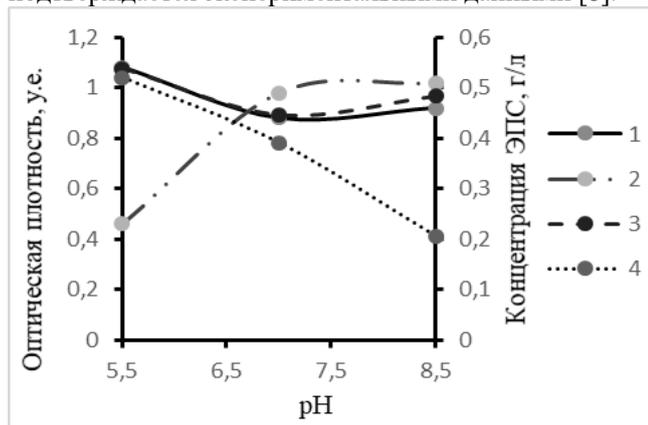


Рис. 1. Влияние pH на прирост биомассы и синтез ЭПС метилотрофными бактериями: 1 - прирост биомассы культуры 2м; 2 - прирост биомассы культуры П-1; 3 - синтез ЭПС культурой 2м; 4 - синтез ЭПС культурой П-1.

Для изучения влияния температуры на рост метилотрофных бактерий и накопление ЭПС производили культивирование при 30, 34 и 38 °С. Установлено, что оптимальной для синтеза ЭПС для обоих штаммов является температура 34 °С, эта же температура способствует и лучшему росту исследуемых бактерий (рис. 2).

Помимо температуры и pH среды существенное влияние на рост метилотрофов и синтез ЭПС оказывает аэрация. Культивирование проводилось в колбах вместимостью 250 мл в которые вносили питательную среду в объеме 50, 100, 150 мл, что соответствует коэффициенту заполнения 0,2, 0,4 и 0,6 соответственно. Было обнаружено, что для культуры 2м наибольший выход ЭПС наблюдался при аэрации

средней интенсивности, а для культуры П-1 при низком уровне аэрации (рис. 3).

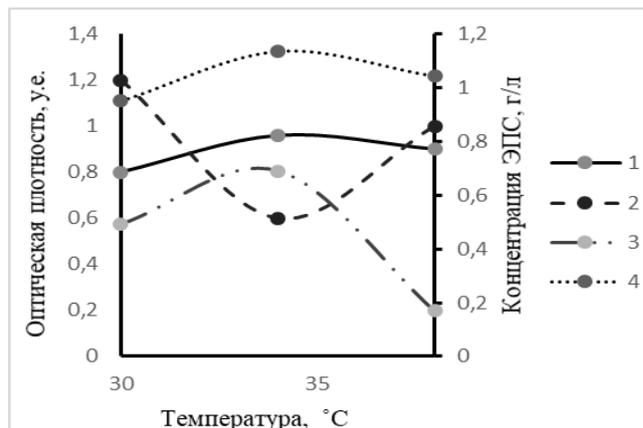


Рис. 2. Влияние температуры на прирост биомассы и синтез ЭПС метилотрофными бактериями: 1 - прирост биомассы культуры 2м; 2 - прирост биомассы культуры П-1; 3 - синтез ЭПС культурой 2м; 4 - синтез ЭПС культурой П-1.

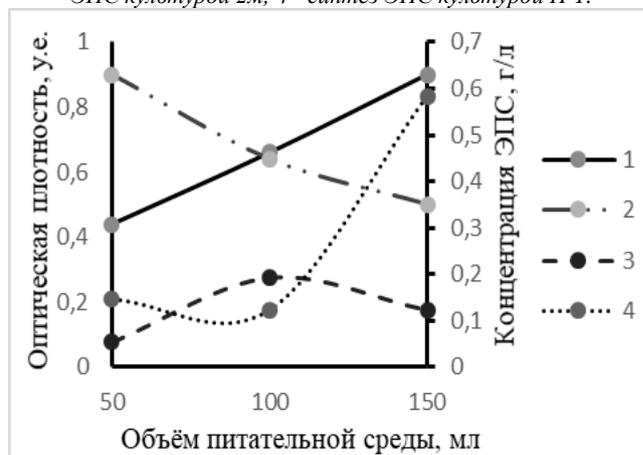


Рис. 3. Влияние аэрации на прирост биомассы и синтез ЭПС метилотрофными бактериями: 1 - прирост биомассы культуры 2м; 2 - прирост биомассы культуры П-1; 3 - синтез ЭПС культурой 2м; 4 - синтез ЭПС культурой П-1.

Вторым этапом работы было определение компонентов питательной среды, влияющих на биосинтез экзополисахаридов методом математического планирования Плакетта-Бермана. В качестве варьируемых параметров были выбраны концентрации источников азота, углерода и фосфатов, а также солей кальция и магния. Интервалы варьирования параметров приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Факторы и соответствующие им значения уровней варьирования

| Фактор | Значение                       |       | Ед. изм. |      |
|--------|--------------------------------|-------|----------|------|
|        | -                              | +     |          |      |
| 1      | Метанол ( $X_1$ )              | 1     | 10       | мл/л |
| 2      | $KNO_3$ ( $X_2$ )              | 0,1   | 2,5      | г/л  |
| 3      | $(NH_4)_2SO_4$ ( $X_3$ )       | 0,1   | 2,5      | г/л  |
| 4      | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ( $X_4$ ) | 0,1   | 2        | г/л  |
| 5      | $CaCl_2$ ( $X_5$ )             | 0,005 | 0,5      | г/л  |
| 6      | Фосфаты ( $X_6$ )              | 0,1   | 0,01     | М    |
| 7      | Мнимый фактор ( $X_7$ )        | ~     | ~        | -    |

Так как количество оцениваемых факторов равно 6, то был выбран ортогональный план Плакетта-Бермана для  $k=7$ . Такой план позволяет оценить значимость коэффициентов линейного уравнения регрессии на основании 8 опытов. Поскольку оцениваемых факторов только 6, то свободные позиции использовались для ввода мнимого фактора  $X_7$  для оценки дисперсии воспроизводимости.

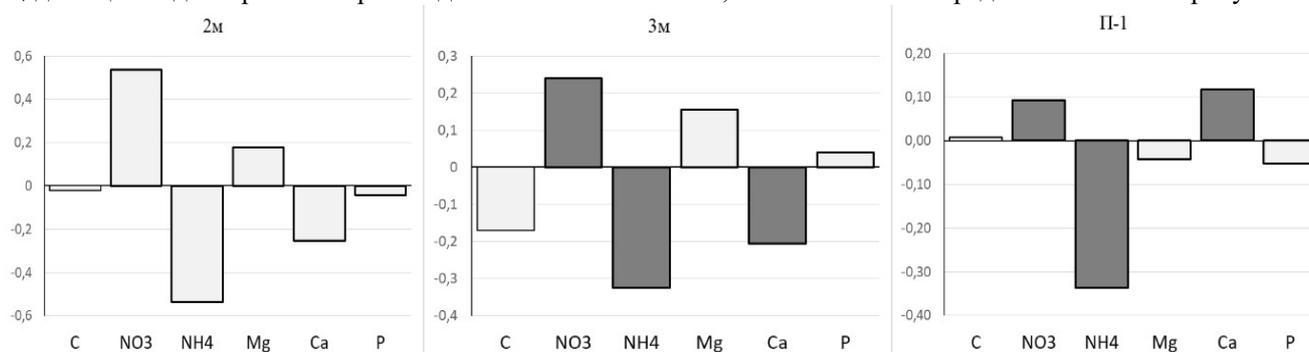


Рисунок 4. Коэффициенты уравнений регрессии для штаммов 2м, 3м и П-1. Тёмно-серым обозначены значимые коэффициенты, светло-серым – незначимые.

В результате расчетов были получены следующие уравнение регрессии. Для штамма 3м:

$$y = 1,45 + 0,24 \cdot x_2 - 0,33 \cdot x_3 - 0,21 \cdot x_5;$$

$$F = 2,98 < F_{0,05}(2,7) = 4,74$$

для штамма П-1:

$$y = 0,83 + 0,09 \cdot x_2 - 0,34 \cdot x_3 + 0,12 \cdot x_5;$$

$$F = 3,61 < F_{0,05}(2,7) = 4,74$$

Анализ полученных данных позволяет сделать следующий вывод: наибольшее влияние на конечную концентрацию экзополисахаридов для штаммов 3м и П-1 оказывает нитрат калия, сульфат аммония и хлорид кальция. Для штамма 2м факторы, значимо влияющие на выработку ЭПС, в исследуемом диапазоне концентраций компонентов питательной среды не выявлены. Для установки таких факторов необходимо проведение дальнейших исследований.

#### Заключение

В результате проделанной работы было показано значительное влияние температуры, аэрации и начального значения pH ростовой среды на синтез ЭПС метилотрофными бактериями. Установлено, что для культур 2м и П-1 оптимальной для синтеза ЭПС является температура 34 °С, эта же температура способствует и лучшему росту исследуемых бактерий. Наибольший выход ЭПС был достигнут при начальном значении pH равном 5,5. Аэрация средней интенсивности увеличивала выход экзополисахаридов в случае штамма П-1, но для штамма 2м выход метаболита оказался больше при более низкой аэрации. Методом математического моделирования Плакетта-Бермана были определены компоненты питательной среды, наиболее значимые для выработки ЭПС. Такими компонентами для двух из трех изучаемых штаммов оказались нитрат калия, сульфат аммония и хлорид кальция. Данные выводы

Выбирали время культивирования, соответствующее стационарной фазе роста – 24 ч. В качестве откликов использовали: а)  $Y_1$  – оценку концентрации биомассы по оптической плотности культуры при длине волны 540 нм; б)  $Y_2$  – оценку концентрации экзополисахаридов при длине волны 490 нм. Значения выходных переменных для штаммов 2м, 3м и П-1 представлены на рисунке 4.

согласуются с результатами других исследований. Более глубокая оценка влияния состава питательной среды на синтез полисахаридов требует дальнейшего изучения.

#### Список литературы

- Chistoserdova L. Methylootrophs in natural habitats: current insights through metagenomics // Applied Microbiology and Biotechnology. - 2015. – V. 14, P. 5763–5779.
- Leak D. J. Methylootrophs, industrial applications // Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation. - 1999. – P. 2844.
- Bacterial polysaccharides: Current innovations and future trends / Ed. by M. Ullrich; Jacobs University Bremen. - Germany, 2009. - 358 p.
- Троценко, Ю. А. Аэробные метилотрофы - перспективные объекты современной биотехнологии / Ю. А. Троценко, М. Л. Торгонская // Журнал СФУ. Биология. - 3. - 2012. - С. 243-279.
- Schmid J. Recent insights in microbial exopolysaccharide biosynthesis and engineering strategies / J. Schmid // Current Opinion in Biotechnology. - 53. - 2018. - P. 130-136.
- Hydrocarbon and Lipid Microbiology Protocols: Isolation and Cultivation / J. Gilbert, I. Head, M. Joye, V. de Lorenzo, [et al] ; edit.or T. J. McGenity, K. N. Timmis. - Berlin, Germany : Springer Protocols Handbooks, 2017. - P.197-236. - ISBN 978-3-662-45178-6.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances // Analyt. Chem. 1983. V. 28. P. 350–356.
- Delavechia C., Hampp E., Fabra A., Castro S. Influence of pH and calcium on the growth, polysaccharide production and symbiotic association of *Sinorhizobium meliloti* SEMIA 116 with alfalfa roots // Biol. Fertil. Soils. 2003. V. 38. P. 110–114.

УДК 628.31

Нишукова М.А.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI) ЖЕЛЕЗНОЙ ОКАЛИНОЙ

**Нишукова Мария Александровна** студент группы Э-23 кафедры промышленной экологии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Очистка сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов, в частности от ионов Cr(VI), остается актуальной задачей. Реагентная очистка воды от хрома (VI) происходит в два этапа: восстановление до Cr(III) и последующее осаждение гидроксида хрома. В рамках данного исследования в качестве восстановителя применялась металлургическая окалина. Произведена оценка использования железной окалины при оптимальном количестве  $H_2SO_4$ , эффективность достигает 99%.*

**Ключевые слова:** ионы Cr(VI), железная окалина, очистка, восстановление

## WASTEWATER TREATMENT FROM CHROMIUM (VI) IONS WITH IRON SCALE

Nishukova M. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Treatment of wastewater from galvanic production from heavy metal ions, in particular from Cr(VI) ions, remains an urgent task. Reagent purification of water from chromium (VI) occurs in two stages: reduction to Cr(III) and subsequent precipitation of chromium hydroxide. Within the framework of this study, metallurgical scale was used as a reducing agent. The use of iron scale with an optimized amount of  $H_2SO_4$  has been evaluated, the efficiency reaches 99%.*

**Keywords:** Cr(VI) ions, iron scale, purification, recovery

### Введение

Гальваническое производство является одним из самых опасных производств из-за образования большого количества сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов. В сточные воды гальванического производства могут попасть органические вещества, ионы тяжелых металлов ( $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и другие), анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ) [1-6].

Соединения хрома (VI) оказывают на природу и людей негативное воздействие. Соединения Cr (VI) применяются при нанесении хромовых покрытий, электрохимической обработке и т.д. Очистка сточных вод от хрома производится различными методами, но самый распространенный - реагентный. Очистка этим методом происходит в два этапа:

1. Восстановление Cr (VI) до Cr (III)
2. Осаждение  $Cr(OH)_3$  при pH 9,0-10,0

В качестве восстановителей используются натриевые соли сернистой кислоты ( $Na_2SO_3$ ,  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ),  $SO_2$ ,  $H_2S$ , а также соединения железа (II). Недостатками данных реагентов являются засоление сточных вод, расход кислоты для подкисления, большое количество образующегося шлама (при применении соединений железа). Необходимость организации двухступенчатой очистки воды от соединений хрома обусловлена его химическими свойствами, так хром (VI) хорошо растворим в широком диапазоне pH и не может быть выделен из воды в процессе осаждения.

Применение метод электролиза, обратного осмоса, биоочистки несмотря на относительно высокую эффективность не нашли широкого распространения, в первую очередь, из-за сложной

аппаратурной схемы наличия большого количества примесей [1, 7-9]

В рамках проводимого исследования было предложено использовать в качестве восстановителя железную окалину процессов термообработки иковки деталей, отобранную в кузнечнопрессовом цеху машиностроительного предприятия Московской области.

Окалина - продукт высокотемпературного окисления стали. На металлургических предприятиях образуется большое количество окалины, которая сбрасывается в шламонакопители, так как не находит дальнейшего применения. По данным исследований, окалина может содержать до 80% FeO, а значит может применяться в качестве восстановителя соединений Cr (VI) [10].

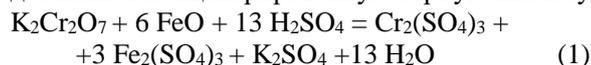
### Экспериментальная часть

Ключевой задачей данного исследования является оценка эффективности железной окалины в процессах очистки модельной воды от ионов Cr(VI).

Исследование химического состава окалины проводили методом рентгенофлуоресцентного (сканирующий электронный микроскоп JEOL1610LV с энергодисперсионным спектрометром SSD X-MaxIncaEnergy) и рентгенофазового анализа (ДРОН-3М).

Для проведения экспериментов были приготовлены модельные сточные воды с концентрациями Cr(VI) 20 мг/л и 50 мг/л. К отобраным пробам модельной воды добавлялись одинаковые навески железной окалины ( $Fe_3O_4$ ). Железная окалина - смесь оксида железа (II) и оксида железа (III). Оксид железа (II) (FeO) вступает в

реакцию с Cr(VI), восстанавливая его до Cr(III). Для увеличения скорости реакции восстановления добавляют концентрированную серную кислоту:



Для дальнейшего осаждения гидроксида хрома (III) проводили корректировку pH раствором гидроксида натрия до pH 9,0-10,0. Содержание хрома определяли фотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбазидом.

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе экспериментов был исследован состав окалины. Данные по фазовому составу образца представлены на дифрактограмме рис. 1.

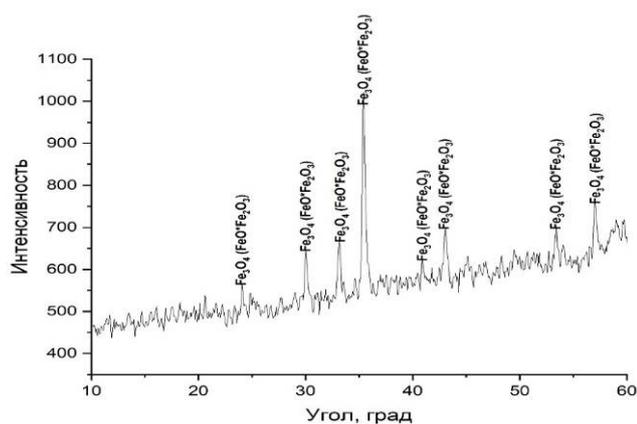


Рис. 1. Фазовый состав окалины

Из данных дифрактограммы рис. 1 хорошо видно, что по своей структуре окалина представляет из себя смесь оксидов железа (II) и (III). Сопоставляя данные по фазовому и «мокрому» анализу образцов окалины было отмечено, что валовое содержание железа не соответствует формуле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что в первую очередь свидетельствует о наличии в структуре окалины металлического железа что позволит дополнительно повысить эффективность восстановления соединений хрома.

Эффективность очистки модельной воды ионов Cr(VI) (начальная концентрация - 20 мг/л) в зависимости от объема серной кислоты, вводимой по реакции 1 представлена на графике рис. 1

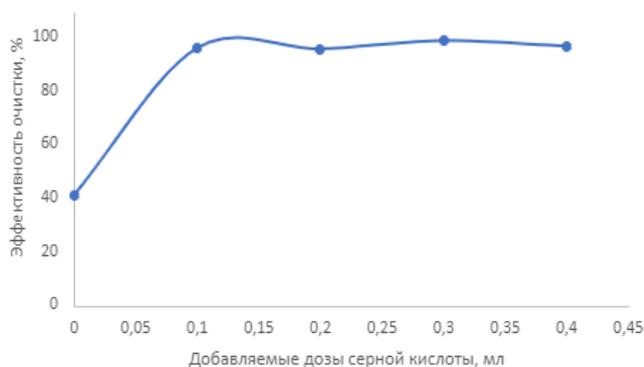


Рис. 1. Влияние добавки серной кислоты на эффективность очистки модельной воды (20 мг/л)

Исходя из экспериментальных данных (рис. 1) оптимальная доза  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 0,3 мл. Максимальная эффективность очистки составила 98,78%, а остаточная концентрация хрома составила 0,245 мг/л.

Эффективность добавляемых доз  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к модельной воде с содержанием ионов Cr(VI) 50 мг/л представлена на графике рис. 2.

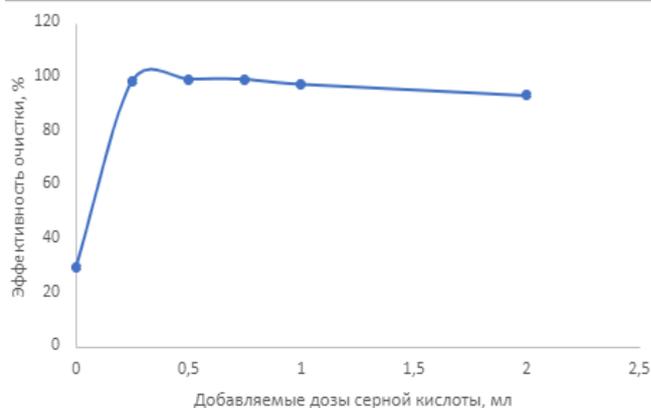


Рис. 2. Влияние добавки серной кислоты на эффективность очистки модельной воды (50 мг/л)

Из графика (рис. 2) видно, что наибольшая эффективность 99,02% достигается при дозах 0,5 мл и 0,75 мл, при этом остаточная концентрация соединений хрома (VI) составляет в среднем 0,5 мг/л.

### Заключение

На основании полученных данных можно сделать вывод о высокой эффективности железной окалины в качестве восстановителя для очистки сточных вод от соединений хрома (VI). Установлены эффективные дозировки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимые для восстановления ионов Cr(VI) в модельной воде с содержанием 20 мг/л (98,78%) и с содержанием 50 мг/л (99,02%). Остаточные концентрации хрома (VI) не соответствуют требованиям ПДК, а значит необходимо увеличить время контакта окалина/сточная вода, либо использовать процессы доочистки. На основании данных исследований был сделан вывод о высокой перспективности применения данного крупнотоннажного отхода в процессах очистки сточных вод гальванического производства.

*Научный руководитель к.т.н., доц.  
каф. промышленной экологии Кузин Евгений  
Николаевич*

### Список литературы

1. Виноградов С. С.. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Носова Т. И. Очистка сточных вод электрохимических производств//Цветные металлы 2021. №. 10. С. 50–54
3. Кузин Е. Н., Фадеев А. Б., Кручинина Н. Е., Носова Т. И., Мискичкова З. К., Зайцева А. Д. Очистка

кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 37-44.

4. Kuzin E. N., Chernyshev P. I., Vizen N. S., Krutchinina N. E., The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium (VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 13, pp. 2954–2957

5. Кузин Е. Н. Очистка сточных вод гальванического производства комплексными коагулянтами // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 5 (215). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – С. 31-33

6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.

7. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю, Сахаров П. А, Очистка сточных вод гальванического

производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. .2019. № 10. С. 91-96.

8. VemulaMadhavi, Ambavaram Vijay Bhaskar Reddy, KalluruGangadhara Reddy, GajulapalleMadhavi et.al. An overview on research trends in remediation of chromium // Research Journal of Recent Sciences. –2013. – Vol.2 (1). –P. 71–83.

9. Pugazhenth G., Sachan S., Kishore N. and Kumar A. Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling // Journal of Membrane Science. – 2005. –Vol. 254 (1–2). –P. 229–239.

10. Добровольский И.П., Старикова Н.В., Волкова М.В., Рымарев П.Н., Перспективные технологии переработки металлургической окалины// Вестник Челябинского государственного университета, 2007.

УДК 620.193.81, 620.197, 579.66

Абрамова Е.С.

## СКРИНИНГ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК НА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Абрамова Елена Сергеевна – бакалавр, инженер I категории, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, Ленинский проспект, 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071, gorchicta246@mail.ru

*В статье изучена эффективность применения биоцидных добавок в модельных условиях будущего глубинного подземного захоронения радиоактивных отходов «Енисейский». Оценка микробной активности проводилась с помощью дыхательного теста на основе тетразолиевого красителя. Наибольшей биоцидной активностью и устойчивостью в модельных условиях хранилища радиоактивных отходов имеет полигексаметилгуанидин в концентрации 0,5 масс.%.*

*Ключевые слова: радиоактивные отходы, микробная активность, биологическая деструкция, биоциды, полигексаметилгуанидин.*

## SCREENING FOR BIOCIDAL COMPOUNDS ON CLAY MATERIALS

Abramova E.S.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

*The article studies the effectiveness of the use of biocidal additives in the model conditions of the future deep underground disposal of radioactive waste "Enisejskij". The assessment of microbial activity was carried out using a breath test based on a tetrazolium dye. Polyhexamethylguanidine at a concentration of 0.5 wt.% has the highest biocidal activity and stability under model conditions of a radioactive waste storage facility.*

*Keywords: radioactive waste, microbial activity, biological destruction, biocides, polyhexamethylguanidine.*

## Введение

В соответствии с требованиями Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) [1] изоляция высокоактивных радиоактивных отходов (РАО) должна проводиться в глубинных геологических формациях с применением мультibarьерной защиты. Глины благодаря своим антифильтрационным и сорбционным свойствам выбраны в концепции многокомпонентной системы в качестве буферного материала. Долговременное захоронения в течение нескольких сотен лет требует изучение многих параметров и факторов. Во многих странах, планирующих строительство подземных глубинных подземных захоронений радиоактивных отходов (ПГЗРО), на передний план выносятся воздействие микроорганизмов на материалы инженерных барьеров безопасности [2-4].

Для предотвращения микробной активности предлагают к использованию компактированный бентонит, плотность которого выше 1,3 г/см<sup>3</sup>[5]. Увеличение плотности глинистого материала ведет к повышению давления набухания и снижению скорости диффузии воды и питательных веществ из трещин вмещающей породы ПГЗРО, таким образом, создаются условия, ограничивающие рост и развитие микробиоты.

Однако остается некоторая неопределенность в отношении очень долговременной эволюции бентонита, когда в локализованных областях может происходить деградация и потеря давления набухания [6]. В исследовании [7] с использованием ртутной порометрии образцы уплотненного бентонита FEBEX показано, что уменьшается только доля макропор. В условиях ограничения энергии и физико-химического стресса микроорганизмы могут

значительно уменьшить свой размер и морфологию, чтобы повысить свою выживаемость [8-9].

Согласно работе, в системе уплотненного бентонита с плотностью 1,75 и 2 г/см<sup>3</sup> было зафиксировано образование сульфидов, что свидетельствует об активности сульфатредуцирующих бактерий [10]. Высокое бактериальное разнообразие выявлено в образцах плотностью до 1,7 г/см<sup>3</sup> по сухому веществу. В пробах доминировали *Thiobacillus*, *Sulfurimonas*, *Desulfuromonas*, *Rhodobacter*, *Geobacillus*, способных восстановлению серы и железа. Спустя 2-х лет испытаний существенных различий в микробном разнообразии отмечено не было [11].

Для предотвращения биогенного и биогенно-опосредованного воздействия на материалы и систему барьеров могут применяться биоцидные добавки. Данное решение является альтернативой уплотненному бентониту. Биоцидные добавки применяются при деревообработке, водоподготовке, в лакокрасочной, нефтедобывающей, пищевой, медицинской промышленности, добавляется в цементные композиции.

В строительной промышленности при изготовлении железобетонных конструкций добавляются биоцидные добавки: Катапин (конденсированный продукт пиридина с производными аренов), Ластонокс (в составе имеет олово), латексный биоцид АБП-40 (в составе акриловая кислота и акрилаты) [12]. Эти биоцидные добавки стали уже «классическими» для модификации бетонов. Их дозировка 0,1-1 масс. % в зависимости от биоцида и характеристик цементов. Наиболее предпочтительными биоцидами для использования в пунктах захоронения РАО являются неокислительные биоциды, к которым относится

четвертичные аммонийные соединения [13-14] и соединения на основе гуанидинов [15].

Добавки на основе ПГМГ рассматриваются в качестве перспективных биоцидов для предотвращения микробного воздействия на материалы во многих странах [16-18].

## Материалы и методы

Объектом исследования стали перспективные глинистые материалы – бентонитовые глины Динозаврового (Казахстан) и Хакасского месторождений (Республика Хакассия). Минеральный состав и содержание биофильных элементов приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Минеральный состав глинистых материалов, %

| Образец               | Кварц | Глинистые минералы |                |       | Полевые шпаты | Другие минералы |         | Рентгено-аморфные фазы |
|-----------------------|-------|--------------------|----------------|-------|---------------|-----------------|---------|------------------------|
|                       |       | каолинит           | монтмориллонит | иллит | КПШ           | плагиоклаз      | кальцит |                        |
| Динозавровый бентонит | 9     | -                  | 89,5           | -     | -             | -               | 1,5     | -                      |
| Хакасский бентонит    | 11,5  | 4                  | 71             | 1     | 4             | 5               | 3       | 0,5                    |

Таблица 2. Содержание биофильных элементов в образцах глин, масс. %

| Образец               | K    | Fe  | S    | C    | N    | P   |
|-----------------------|------|-----|------|------|------|-----|
| Динозавровый бентонит | 0,05 | 3,2 | 0,05 | 0,14 | 0    | 0   |
| Хакасский бентонит    | 0,71 | 2,4 | 0,04 | 0,34 | 0,01 | 0,1 |

В пенициллиновые флаконы со стерильной модельной средой объемом 9 мл, добавлялась 0,5г глины и 1 мл подземной воды, взятой непосредственно с объектовой глубины около 500м площадки ПГЗРО. Для стимулирование роста микробиоты добавляли ацетат натрия (2г/л) и водород в газовую фазу в качестве донора электронов. Инкубировали пробы в течение 28 суток при температуре 20°C. Модельная среда имитировала геохимические условия ПГЗРО «Енисейский». Состав среды (мг/):  $\text{NaHCO}_3$  – 272,  $\text{CaCl}_2$  – 70,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 71,8, pH 7,0. Биоцидные соединения добавляли в концентрации 0,5 масс.% от твердой фазы.

Для предотвращения микробной активности был исследован ряд перспективных биоцидных добавок: «Ранцид» (ТОО РауанНалко, Казахстан), «Аманат» (НП ОАО «Синтез ПАВ», Россия), тетраборат натрия, полигексаметилгуанидин (ПГМГ), анилид салициловой кислоты, бензалкония хлорид, дидецилдиметиламмония хлорид, бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммония хлорид «Мирамистин» («Инфамед К», Россия).

Минеральный состав образцов глины определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре PANalytical AERIS [CA1] с анодом Cu K $\alpha$  при 40 кВ и 15 мА в Центре общего пользования Института физической химии и электрохимии Российской академии наук.

Оценку дыхательной активности культур проводили с использованием МТТ теста [19] в аэробных и анаэробных условиях. Перед спектрофотометрированием окисленного комплекса формазана пробы центрифугировали при 7000 об/мин для удаления глинистых взвесей.

### Экспериментальная часть

Филогенетическое разнообразие бентонитовых глин Динозаврового и Хакасского месторождений

были рассмотрены в статье [20]. По результатам профилирования микробных сообществ по генам 16S рРНК установлено, что в пробе Хакасского бентонита доминировали бактерии рода *Bacteroides*, являющиеся анаэробными бактериями, в основном бродильного типа метаболизма, многие используют сульфат и железо в качестве акцепторов электронов [21], способны к образованию метана из органических соединений [22]. Представители семейств *Lachnospiraceae* и *Ruminococcaceae* имеют преимущественно бродильный тип метаболизма, способны осуществлять железное и сульфатное дыхание при недостатке органики, способны к метаногенерации [23]. В пробе Динозаврового бентонита большинство бактерий принадлежали к родам *Bacillus* и *Massilia*, способных к сульфатредукции [24] и окислению железа, приводящих к коррозии стали [25]. Глины являются источниками микроорганизмов в первую очередь неаборигенных, а привнесенных из вне (в ходе транспортировки, подготовки материала на заводах).

В пробах глинистых барьерных материалов обнаружено разнообразное микробное сообщество. При попадании в ПГЗРО за счет миграции по трещинам во вмещающей породе оно способно вызывать ряд негативных явлений, имеющих потенциальную опасность с точки зрения безопасности хранилища (образование метана, сероводорода, коррозию стали, разрушение цемента, преобразование глин). Помимо этого, исходя из табл. 1 и 2, глины являются источниками биофильных элементов, которые очень необходимы в условиях хранилища РАО.

Для предотвращения микробной активности на глинистых материалах были проанализированы 8 различных биоцидных добавок в концентрации 0,5 масс. % от твердой фазы.

Исходя из данных рис.1, наибольшую биоцидную активность по отношению к бентонитовым глинам Хакасского и Динозаврового месторождений проявляет ПГМГ. Действие этого полимера основано на повторяющихся группах гуанидина, который является началом многих антибиотиков. Группа биоцидов: аниlid салициловой кислоты, бензалкония хлорид, дидецилдиметиламмония хлорид, «Мирамистин» снижают микробную активность примерно в 3 раза в случае Хакасского бентонита. Тетраборат натрия

показывал минимальную биоцидную активность, что может быть связано с его сорбцией на поверхности глин. В случае Динозаврового бентонита плохие показатели биоцидности имел также аниlid салициловой кислоты. «Ранцид» и «Аманат» в среднем снижали микробную активность на 30%.

Стоит отметить, что «Аманат», бензалкония хлорид, дидецилдиметиламмония хлорид, «Мирамистин» относятся к четвертичным аммонийным соединениям.

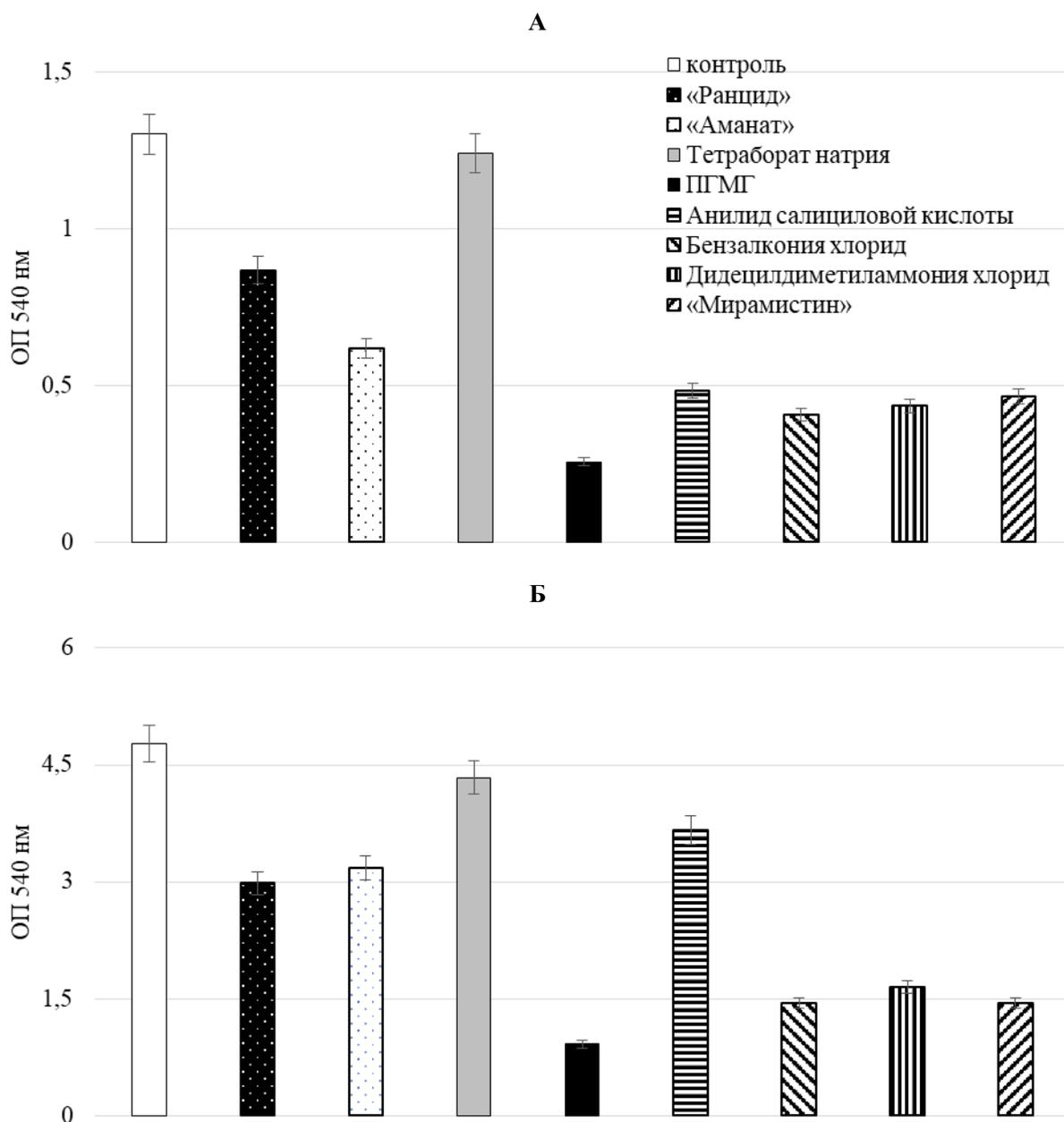


Рис. 1. Микробная дыхательная активность на глинистых материалах с добавлением биоцидных добавок при температуре 20°C на 28 сутки: А) Хакасский бентонит, Б) Динозавровый бентонит

### Заключение

Глины являются источником биофильных элементов и микроорганизмов, способных к деструкции материалов барьеров и нарушению целостности хранилища РАО. Агрессивными метаболитами выступают: сероводород, углекислый

газ, органические кислоты, а также процессы восстановления и окисления железа. Применение уплотненного бентонита ограничивает деятельность микроорганизмов, но не способствует их гибели. Альтернативным решением является добавление биоцидов в барьерные смеси на этапах подготовки

материалов. Наиболее эффективной биоцидной добавкой является полигексаметилгуанидин в концентрации 0,5 масс.%.  
 / Ростов-на-Дону. Феникс. – 2007. – 221с. ISBN 978-5-222-11072-0

### Список литературы

1. Radioactive Waste Disposal, Specific Safety Requirements No.SSR-5 //IAEA Safety Standards, IAEA, Vienna. – 2011.
2. Pedersen K. Microbial processes in radioactive waste disposal. SKB TR-00-04. Svensk Kärnbränslehantering AB. – 2000.
3. Lopez-Fernandez M., Matschiavelli N., Merroun M.L., Chapter 7 - Bentonite geomicrobiology, Editor(s): Jonathan R. Lloyd, Andrea Cherkouk// The Microbiology of Nuclear Waste Disposal. Elsevier. – 2021. – P.137-155.
4. Stroes-Gascoyne S., Hamon C.J., Dixon D.A. The effects of dry density and porewater salinity on the physical and microbiological characteristics of highly compacted bentonite. Ontario Power Generation Report No. 06819-REP-01200-10016-R00. – 2006.
5. Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Lekhov V. A., et al. Buffer Properties of Bentonite Barrier Systems for Radioactive Waste Isolation in Geological Repository in the Nizhnekanskiy Massif //Radioactive Waste. – 1(10). – 2020. – P. 35—55.
6. Haynes H.M, Bailey M.T., Lloyd J.R. Bentonite barrier materials and the control of microbial processes: Safety case implications for the geological disposal of radioactive waste //Chemical Geology. – 58(1). – 2021. – 120353.
7. Villar M.V., Gómez-Espina R., Campos R., Barrios I., Gutiérrez, L. Porosity changes due to hydration of compacted bentonite. In: Mancuso, C., Jommi, C., D’Onza, F. (Eds.) //Unsaturated Soils: Research and Applications. Springer, Berlin, Heidelberg, – 2012. – P. 137–144.
8. Chien A.C., Hill N.S., Levin P.A. Cell size control in bacteria //Current Biology. – 22. – R340–R349. – 2012.
9. Ghuneim L.-A.J., Jones D.L., Golyshin P.N., Golyshina O.V. Nano-sized and filterable Bacteria and Archaea: biodiversity and function //Frontiers Microbiology – 9. – 2018
10. Pedersen K. Analysis of copper corrosion in compacted bentonite clay as a function of clay density and growth conditions for sulfate-reducing bacteria //Applied Microbiology. – 108(3). – 2010. – P.1094-1104.
11. Povedano-Priego C., et al. Deciphering indigenous bacteria in compacted bentonite through a novel and efficient DNA extraction method: Insights into biogeochemical processes within the Deep Geological Disposal of nuclear waste concept //Journal of Hazardous Materials. – 408. – 2021. – 124600.
12. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Ростов-на-Дону. Феникс. – 2007. – 221с. ISBN 978-5-222-11072-0
13. Gerba, C.P. Quaternary ammonium biocides: Efficacy in application //Applied Environmental Microbiology. – 81. – 2015. – P.464–469.
14. Cole E.C., Addison R.M., Rubino J.R., et al. Investigation of antibiotic and antibacterial agent cross-resistance in target bacteria from homes of antibacterial product users and nonusers //Journal of Applied Microbiology. – 95. – 2003. – P.664–676.
15. Svetlov D.A., Svetlova E.D., Svetlov D.D., et al. Research into Antibacterial Activity of Novel Disinfectants Derived from Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 1079. – 2021.
16. Domb Abraham J, et al. PHMG modified antimicrobial agents: №2012IL50237: appl. 05.07.2012: publ. 10.01.2013
17. McGeechan Paula, et al. Synergetic combination of biocides, US 2020305435 USA, 19.06.2017 : publ. 01.10.2020
18. Оробец К.С., Худокормов А.А., Карасева Э.В. и др. Дезинфицирующее средство для защиты строительных материалов от биоповреждений, RU 2740197, 03.04.2020: опублик. 12.01.2021
19. Cory A. H., Owen T. C., Barltrop J. A., Cory J. G. Use of an aqueous soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth assays in culture. Cancer Commun. – 3. – 1991. – P. 207–212.
20. Abramova. E., Popova N., Artemiev G., et al. Characteristics and Rates of Microbial Processes in Clays of Different Mineral and Elemental Composition in Relation to Safety Prediction for ESB Clay Materials //Applied Sciences. – 12. – 2022. – 1843.
21. Rubén D.E., et al. Editorial: Recent Advances in Bioremediation/Biodegradation by Extreme Microorganisms //Frontiers in Microbiology. – 10. – 2019.
22. Fernández-Calleja J.M.S., Konstanti P., Swarts H.J.M., et al. Non-invasive continuous real-time *in vivo* analysis of microbial hydrogen production shows adaptation to fermentable carbohydrates in mice //Science Reports. – 8. – 2018. – 15351.
23. Tapio I., Snelling T.J., Strozzi F. et al. The ruminal microbiome associated with methane emissions from ruminant livestock //Journal of Animal Science and Biotechnology. – 8(7). – 2017.
24. Adrangi S. et al. Purification and characterization of two extracellular endochitinases from *Massilia timonae* //Carbohydrate research. – 345(3). – 2010. P. 402-407.
25. Xu D. et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis* //Corrosion Science. – 77. – 2013. – P. 385-390.

УДК 577.15.08+606.61

Ванюшенкова А.А., Тузова Е.С., Панюкова Н.С., Белов А.А.

## ВЛИЯНИЕ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ, В ПРИСУТСТВИИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ, НА СТРУКТУРУ КОЛЛАГЕНА, КАК НА МОДЕЛЬ КОЖИ

**Ванюшенкова Анна Алексеевна** - студентка 2-го курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Тузова Екатерина Сергеевна** – студентка 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Панюкова Наталья Сергеевна** – инженер подразделения Центр коллективного пользования им. Д.И. Менделеева;

**Белов Алексей Алексеевич** - д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, ABelov2004@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние протеолитических ферментов на структуру коллагена, как на модель кожи человека. Показано, что используемые нами ферментные препараты, за исключением протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба не повреждают матрикс третичной структуры. Установлено, что введение хитозана в систему предотвращает проникновение фермента вглубь макрофибриллы, а включение лидокаина не разрушает третичной структуры коллагена.*

**Ключевые слова:** протеолитические ферменты, коллаген, терапевтические агенты, препараты для ранозаживления.

## PROTEOLYTIC ENZYMES' INFLUENCE ON THE COLLAGEN' STRUCTURE AS A SKIN MODEL IN THE PRESENCE OF THERAPEUTIC AGENTS

Vaniushenkova A.A., Tuzova E.S., Panyukova N.S., Belov A.A.\*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*e-mail: abelov2004@yandex.ru

*The influence of proteolytic enzymes on the collagen' structure, as a model of human skin, has been studied. It has been shown that the enzyme preparations used by us, with the exception of the proteolytic complex from crab hepatopancreas, do not damage the matrix of the collagen' tertiary structure. It has been established that the introduction of chitosan into the system prevents the enzyme from penetrating deep into the macrofibril, and the inclusion of lidocaine does not destroy the tertiary structure.*

**Keywords:** proteolytic enzymes, collagen, therapeutic agents, wound healing dressings.

### Введение

На современном этапе развития медицины, распространенность различных повреждений кожного покрова, включая хронические и гнойно-некротические, остаётся на достаточно высоком уровне. Особенную тяжесть ранения и травмы, полученные возрастными пациентами, а также повреждения, возникшие в ходе дисфункций иммунной системы. Сложность процесса ведения подобных ран seriously сказывается на качестве жизни пациента, а также ложится экономическим бременем на медицинские учреждения [1]. Большинство перевязочных средств представленных на современном фармацевтическом рынке обладают только одним или двумя свойствами, необходимыми для полноценного ранозаживления. В связи с чем, получение нового комплексного препарата для заживления ран все еще остается важной темой исследований.

Кожа человека обширна и состоит из четырех основных клеточных слоев: рогового слоя, жизнеспособного эпидермиса, дермы и подкожных тканей. Процесс воспаления, в большинстве случаев, затрагивает элементы непосредственно дермы, так как она представляет собой основную часть жизнеспособных клеток эпителия. Она обеспечивает поддержание эластичности кожного покрова и его механической прочности, главным образом за счет

структурных белков и фибробластов. Дерма включает в себя волосяные фолликулы, сальные и потовые железы, высоко иннервирована и содержит множество макрофагов, обеспечивающих иммунный ответ.

Коллаген является одним из самых распространенных белков живых организмов [2]. Являясь кором соединительных тканей, он обеспечивает прочностные и эластические свойства, способствует снижению микробной контаминации кожных ранений, поддерживает синтез микрососудов и локализацию фибробластов в очаге ранения.

Под коллагеном принято понимать семейство белков схожего фибриллярного, а точнее тропоколлагенового строения. Тропоколлаген – это структура, состоящая из трех левозакрученных  $\alpha$ -цепей полипептидов. Подобное расположение нитей вызывает образование симметричного узора, где образующиеся цепи, немного смещаются вправо, генерируя «суперспираль» с шагом около 86 Å [3]. Эта структура поддерживает конформационную устойчивость за счет водородных связей. Помимо вышеописанного существуют также и надмолекулярные структурные паттерны, такие как макрофибриллы, которые впоследствии агрегируют в коллагеновые волокна, скрепляясь ковалентными связями [2]. Дальнейшие надмолекулярные

изменения фибрилярного волокна происходят за счет включения ряда гликопротеинов и протеогликанов [3,4].

Для сохранения нормального содержания коллагеновых волокон и предотвращения образования рубцовых тканей, в организме существует целый каскад различных реакций, обеспечивающий денатурацию коллагенового волокна. В норме нативный коллаген не подвержен гидролизу пептидгидролазами, в связи с чем, естественный процесс его деградации протекает в несколько этапов.

На первой стадии происходит деградация коллагена под воздействием коллагеназ, выделяющихся в межклеточный матрикс. В ходе гидролиза изменяется множество значимых параметров полимера – длина и толщина волокна, упорядоченность конформационных элементов в пространстве фибриллы, а самое главное – нарушение третичной структуры коллагена и переход значимой его части в денатурированную форму – желатину [3]. В последствии к процессу подключается пул выделившихся матриксных металлопротеиназ, расщепляющих доступную для гидролиза денатурированную фракцию. Завершаются вышеописанные процессы при помощи внутри- и внеклеточного протеолиза денатурированных фрагментов до олигомерных пептидов [5].

Помимо прочего, коллаген способен деструктурировать посредством неферментативных процессов. Коллаген кожных покровов способен к образованию структурных разрывов и появлению новых межмолекулярных сшивок под действием ультрафиолетового излучения [6]. Кроме того, денатурация коллагена под воздействием тепла или химикатов, не провоцирующая сдвиги в естественных метаболических путях, а влияющая непосредственно на готовую макромолекулу может привести к разрушению спиральной структуры и «усадке» в направлении продольной оси волокна. Тепловая денатурация молекулы коллагена приводит к ускорению ее превращения в конформацию «случайного клубка», за счет температурного разрыва связей [3,7].

Использование различных вспомогательных веществ и биополимеров в разработанных препаратах способствует более быстрому и успешному проникновению терапевтических агентов (ТА) в кровотоки и различные органы человека. Вполне возможно, что некоторые ТА могут вызвать временную (проходящую) денатурацию кожного покрова, в результате чего может происходить разбедание кожи используемыми ферментами [8].

Для подтверждения выдвинутого тезиса о том, что используемые при разработке ранозаживляющих препаратов ферменты, как в присутствии, так и в отсутствие ТА, не действуют на неповрежденную кожу и живые клетки, а разрушению подвергается только денатурированные (мертвые) фрагменты был проведен ряд физико-химических анализов.

### Экспериментальная часть.

Для определения вышеописанных изменений, происходящих в препаратах коллагена при выдерживании в модельной среде, характерной для гнойной раны (37°C, фосфатный буферный раствор (ФБ) pH 6,2), а также при введении терапевтических агентов (ТА), включая ферменты и ферментные препараты, были получены данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученные данные показывают отсутствие нарушений структуры коллагенового после экспозиции в модельных условиях. При добавлении ряда ферментов значительные изменения были детектированы только при взаимодействии с протеолитическим комплексом из гепатопанкреаса краба (ПК), содержащим в своем составе истинные коллагеназы.

Для более подробного изучения видоизменения структуры коллагена при описанных выше условиях был проведен ряд исследований методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 с приставкой НПВО (Thermo Scientific, США) в диапазоне 550 - 4000 см<sup>-1</sup>, где в качестве оптического материала использовался кристалл из селенида цинка. Исследования по методу ИК-спектроскопии выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева. Данные ИК-спектроскопии представлены на рисунках 1-3.

Согласно полученным данным, третичная структура молекулы сохраняется при помещении коллагена в модельные условия вплоть до 72 часов – максимального времени экспозиции разрабатываемого препарата на ране. Для образцов коллагена, подверженных добавлению ферментов, наблюдается различие в спектральных картинах. Для образцов, в которые был добавлен протеолитический комплекс, отмечается уменьшение этого соотношения, что позволяет предполагать частичное разрушение третичной структуры. При экспозиции с трипсином, как с оптимальной моделью протеолитического монофермента, нарушений в структуре коллагенового волокна не наблюдается, как и при анализе с папаином.

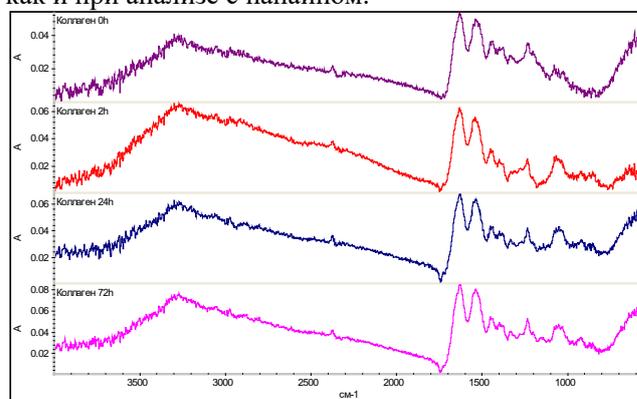
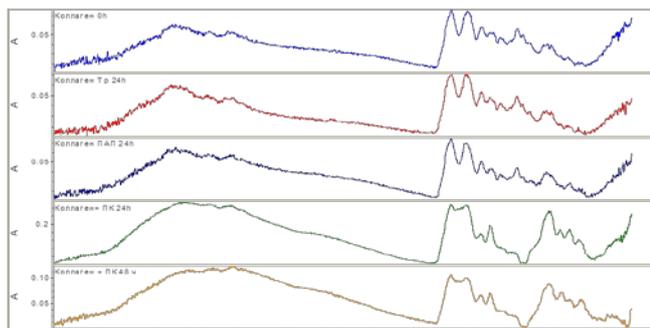
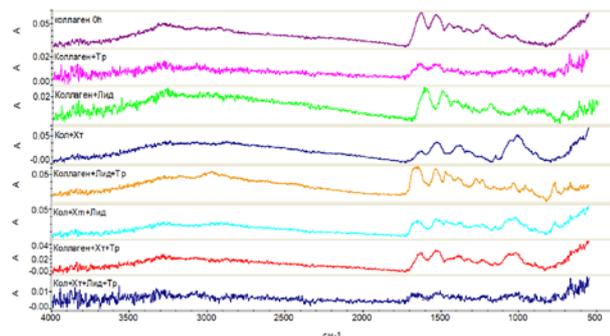


Рисунок 1. ИК-спектры коллагена в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C при различном времени экспозиции.



**Рисунок 2.** ИК-спектры коллагена, при добавлении различных ферментов, а именно Тр, Пап и ПК в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C при различном времени экспозиции.



**Рисунок 3.** ИК-спектры коллагена, при добавлении различных ферментов, а именно Тр, Пап и ПК в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C при различном времени экспозиции.

Из полученных данных, видно, что при введении в систему хитозана происходит стабилизация макромолекулы и не происходит значительных колебаний соотношения величин поглощения амида III и характеристической полосы на  $1456\text{ см}^{-1}$ . Помимо этого, характерной областью исследований ИК-спектров желатины является пик вблизи  $800\text{ см}^{-1}$ , которого не наблюдается на спектрах нативного коллагена [9]. По его образованию и увеличению интенсивности можно отслеживать процессы деструкции, не затрагивающие третичной структуры. Характерные изменения в данной области были отмечены у образцов коллагена, помещенных в модельные условия на 24, 48 и 72 часа, а также подверженных добавлению ПК. При этом, при внесении Хт в систему наблюдается снижение желатинового пика. Добавление лидокаина, напротив, повышает пик в области  $800\text{ см}^{-1}$ , но не влияет на показатели, отвечающие за третичную структуру. Данное явление, предположительно, связано с повышением доступности для ферментов структур на поверхности макрофибриллы при ее взаимодействии с лидокаином.

Кроме этого, было определено действие протеаз на частично денатурированный коллаген. Данный анализ проводился с применением нингидриновой методики с контролем всех составных элементов композиции. Согласно полученным данным, у некоторых из анализируемых ферментов обнаружена эластолитическая активность (при использовании субстрата  $\text{BocAlaONp}$ ) и все ферменты имели

активность по азоколлу. Введение в систему различных добавочных терапевтических агентов, за исключением хитозана, не влияло на степень деструкции коллагена.

### Заключение

Но основе полученных данных можно сделать вывод, что используемые нами ферментные препараты, за исключением протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба не повреждают матрикс третичной структуры, а воздействуют только на денатурированную его часть - желатину. Введение хитозана в систему предотвращает проникновение фермента вглубь макрофибриллы и последующую ее денатурацию, а включение лидокаина не разрушает третичной структуры, но делает частично денатурированную часть коллагенового волокна более доступной для ферментных препаратов. Все перечисленное позволяет использовать разрабатываемые перевязочные препараты на стадии новообразования коллагенового матрикса без угрозы его деструкции.

### Список литературы

- [1]. Umar N. M., Parumasivam T., Toh S. M. An Overview of Cutaneous Wounds and the Beneficial Roles of Medicinal Plants in Promoting Wound Healing //Pharmaceutical Sciences. – 2021.
- [2]. Linsenmayer T. F. Collagen //Cell biology of extracellular matrix. – Springer, Boston, MA, 1991. – P. 7-44.
- [3]. Nimni M. E., Harkness R. D. Molecular structure and functions of collagen //Collagen. – CRC Press, 2018. – P. 1-78.
- [4]. Boot-Handford R. P., Tuckwell D. S. Fibrillar collagen: the key to vertebrate evolution? A tale of molecular incest //Bioessays. – 2003. – Т. 25. – №. 2. – P. 142-151.
- [5]. Mirastschijski U. et al. Matrix metalloproteinase-3 is key effector of TNF- $\alpha$ -induced collagen degradation in skin //International journal of molecular sciences. – 2019. – Т. 20. – №. 20. – P. 5234.
- [6]. Rabotyagova O. S., Cebe P., Kaplan D. L. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation //Materials Science and Engineering: C. – 2008. – Т. 28. – №. 8. – P. 1420-1429.
- [7]. Miles C. A., Bailey A. J. Thermal denaturation of collagen revisited //Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences. – Springer India, 1999. – Т. 111. – №. 1. – P. 71-80.
- [8]. Тузова, Е. С., Белов. А. А. Действие на коллаген протеаз в присутствии различных терапевтических агентов. // Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии. Сборник тезисов. XXXIII Зимняя международная молодёжная научная школа. - Институт биоорганической химии им. академиком М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва. – 2021- С. 224-224.
- [9]. Пчелин В.А., Салимов М. А. О взаимодействии желатины с формальдегидом. //Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1. – №. 5. – С. 682-687.

УДК: 577.21

Венедиктова Д.Н., Баурина М.М.

## ПЕРЕКЛОНИРОВАНИЕ ПЦР АМПЛИКОНОВ С ГЕНОМ ЗЕЛЁНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА МЕДУЗЫ *AEQUOREA VICTORIA* В ШТАММ - ПРОДУЦЕНТ *E.COLI* TG1 ПРИ ПОМОЩИ PAL2-T-ВЕКТОРА

**Венедиктова Диана Николаевна** студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Баурина Марина Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии;

email: baurinamm@mail.ru.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия; 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье исследуется способность к экспрессии в штамме продуцента Escherichia coli TG1 двух модификаций зелёного флуоресцентного белка GFP (sf GFP и pBAD GFP), а также изучается интенсивность флуоресценции данных белков в клетках E. coli.*

**Ключевые слова:** GFP, sf GFP, pBAD GFP, флуоресцентные белки, переклонирование, ПЦР, Escherichia coli, PAL2-T-вектор.

## RECLONING OF PCR AMPLICONS WITH THE GENE OF THE GREEN FLUORESCENT PROTEIN OF THE JELLYFISH *AEQUOREA VICTORIA* INTO THE PRODUCER STRAIN *E.COLI* TG1 USING THE PAL2-T VECTOR

Venediktova Diana Nikolaevna 4th year student of the Faculty of Biotechnology and Industrial Ecology;

Baurina Marina Mikhaylovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology;

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology", Moscow, Russia; 20 Geroyev Panfilovtsev str., 125480.

*The article investigates the ability to express two modifications of the green fluorescent protein GFP (sf GFP and pBAD GFP) in Escherichia coli TG1 producer strain, also the fluorescence intensity of these proteins in E. coli is studied.*

**Keywords:** GFP, sf GFP, pBAD GFP, fluorescent proteins, recloning, PCR, E. coli, PAL2-T vector.

Динамические процессы изменения экспрессии генов в организме и его морфологические изменения представляют большой интерес. На данный момент существует множество методов, которые дают возможность изучить не только эти процессы, но и получать данные о количественных изменениях продуктов в различных клетках. В настоящий момент эти методы не дают полной картины о функции генов, из-за отсутствия данных о локализации исследуемых продуктов в клетке, поскольку маркерные белки, использованные при решении данной проблемы, затрудняли анализ динамики накопления и местоположения изучаемого белка.

Ответом на данную проблему стал зелёный флуоресцентный белок GFP (green fluorescent protein), выделенный из медузы *Aequorea victoria*, который широко используется в качестве маркера в клеточной и молекулярной биологии. Зелёный флуоресцентный белок GFP отличается небольшим размером (239 аминокислот) и устойчивостью к действию внутриклеточных протеаз. Белок даёт возможность визуализировать множество процессов происходящих в клетке.

Способность GFP образовывать хромофор без участия кофактора в процессе автокаталитической циклизации позволяет ему быть более стабильным по сравнению с другими маркерными белками. Данное свойство флуоресцентного белка позволило использовать его в живых системах. Также GFP при

слиянии с белком не изменяет функцию или местоположение белка [1].

Биоломинесценция - процесс, при котором видимый свет излучается организмом в результате химической реакции. Реакция включает в себя окисление субстрата (люциферина) ферментом (люциферазой), при этом кислород обычно является окислителем. Биоломинесцентные организмы встречаются в различных средах. Типичными примерами являются насекомые, рыбы, кальмары, креветки и медузы. Биоломинесцентные системы в этих организмах не все эволюционно консервативны, а гены, кодирующие белки участвующих в биоломинесценции, не гомологичны. Излучаемый свет обычно выполняет одну из трех функций: защиту, нападение и общение у живых организмов [2].

Люцифераза экворин окисляет люциферин коэлектрантин. При связывании трех ионов кальция экворин окисляет коэлектрантин кислородом, связанным с белком, в результате чего образуется комплекс Ca<sup>3</sup>-апо-эковорин-коэлектрантинид, который *in vitro* испускает синий свет. Однако, сама медуза не излучает синий свет, вместо этого комплекс экворина подвергается безызлучательной передаче энергии GFP, который даёт зелёную флуоресценцию. Отсутствие связывания экворина и GFP наблюдается в растворе. Перенос энергии *in vitro* осуществляется путём совместной адсорбции экворина и GFP на ДЭАЭ целлюлозной мембране [3].

pBAD GFP - одна из модификаций GFP, которая обладает способностью регулировать арабинозный путь в *E. coli*. Рекомбинантный белок не склонен к растворению при экспрессии на высоких уровнях и имеет максимальный выход. Промотор *araBAD* инициирует экспрессию гена. Он как положительно, так и отрицательно регулируется продуктом гена *AraC*, транскрипционного регулятора, который образует комплекс с L-арабинозой [4].

sfGFP ( superfolder GFP ) - вид GFP обладающий способностью сворачиваться даже с белками и пептидами неспособными к правильному рефолдингу. Также он имеет большое количество аминокислотных замен, по сравнению с другими вариантами: Phe99Ser, Met153Thr, Val163Ala, Phe64Leu, Ser65Thr, Ser30Arg, Tyr39Asn, Asn105Thr, Tyr145Phe, Ile171Val, Ala206Val. Данный белок является димером и имеет молекулярную массу 26,8 кДа, а спектр поглощения 485-510 нм. sfGFP способен нормально флуоресцировать при значениях pH 4,5 - 9,4 [5].

*E. coli* являются аэробами или факультативными анаэробами, оптимальная температура роста 35-37°C, хорошо растут на простых питательных средах. В жидких средах *E. coli* при культивировании вызывают равномерное помутнение, иногда образуют незначительный осадок. Характерным признаком *E. coli* является ферментация лактозы.

Основная масса клеточной ДНК *E. coli* содержится в хромосоме до 4 млн пар нуклеотидов. Однако кроме хромосом бактерии могут содержать большое количество небольших кольцевых молекул ДНК – плазмид. Плазмиды способны к автономной репликации, в той или иной мере проходящей под контролем хромосомной ДНК. Размер природных плазмид может варьировать от тысяч до миллиона пар оснований. Плазмиды широко используются в молекулярной биологии в качестве векторов для переноса генетической информации и генетических манипуляций. Структура экспрессионной плазмиды, как правило, содержит сайт инициации репликации, селективный маркер, промотор (с регуляторным оператором), сайт связывания рибосом, последовательность терминации транскрипции [6].

pAL2-T вектор предназначен для быстрого клонирования продуктов ПЦР без предварительной обработки рестриктазами или экзонуклеазами. pAL2-T вектор представляет собой линейризованную плазмиду с выступающими фосфорилированными 3'-концевыми тимидинами. Эффективное лигирование ПЦР-продукта в pAL2-T вектор основано на способности Taq-полимеразы и ее аналогов нематрично добавлять на 3'-конец синтезированной цепи ДНК дезоксиаденозин. Таким образом, продукт ПЦР и pAL2-T вектор несут выступающие комплементарные 3'-концевые нуклеотиды А:Т. Вектор pAL2-T несёт гены устойчивости к ампициллину. Клонирование ПЦР-продуктов в вектор не требует дополнительной ферментативной обработки, также pAL2-T вектор обеспечивает возможность бело-голубой селекции

клонов, при этом рекомендуемый размер вставки — до 1 500 п.о [7].

Цель получить переклонированные ПЦР ампликоны с геном зелёного флуоресцентного белка медузы *Aequorea victoria* в штамм-продуцент *E. coli* TG1 при помощи pAL2-T вектора с внедрёнными вставками генов белков sfGFP и pBAD GFP с визуальной флуоресценцией белка без нарушения рамки считывания, а также изучение особенностей экспрессии и флуоресценции генов белков sfGFP и pBAD GFP.

Производилось клонирование двух вариантов GFP (sfGFP и pBAD GFP) в pAL2-T вектор. Для этого были выделены из штамма *E. coli* MC1061 плазмиды, содержащие гены белков sf GFP и pBAD GFP, которые затем были использованы для амплификации при помощи ПЦР с применением пар праймеров: sf.rev, unirev и revGFP, unirev, соответственно. Полученные ампликоны были вставлены в pAL2-T вектор, позволяющий проводить сине-белую селекцию, и при помощи кальциевой трансформации модифицированные pAL2-T вектора были введены в *E. coli* TG1. Полученные клоны были проверены по фенотипу с помощью флуоресценции и отобраны с помощью сине - белой селекции (рис.1).

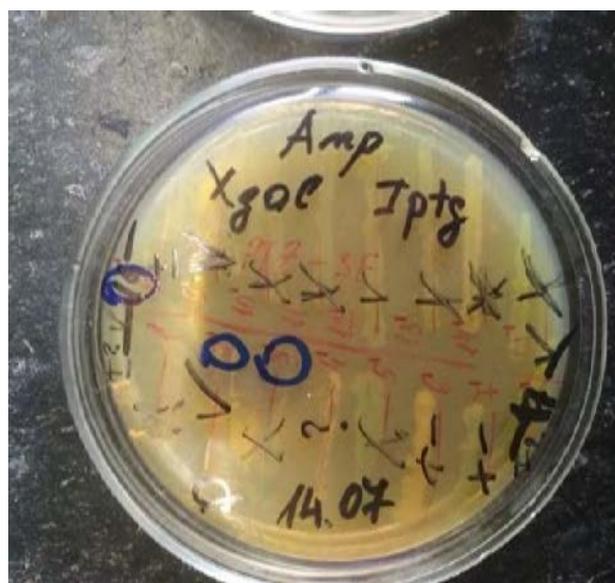


Рис.1. Вариант проведения сине-белой селекции штаммов *E. coli* TG1 при клонировании sfGFP и pBAD GFP в pAL2-T-векторе

Из полученных неокрашенных (белых) трансформантов *E. coli* TG1 была выделена ДНК и проведена её обработка рестриктазами: *SmaI*, *ApaI* и *BamHI*. Полученные фрагменты были проанализированы на ориентацию вставки при помощи электрофореза в 1,5% ПААГ (рис.2).

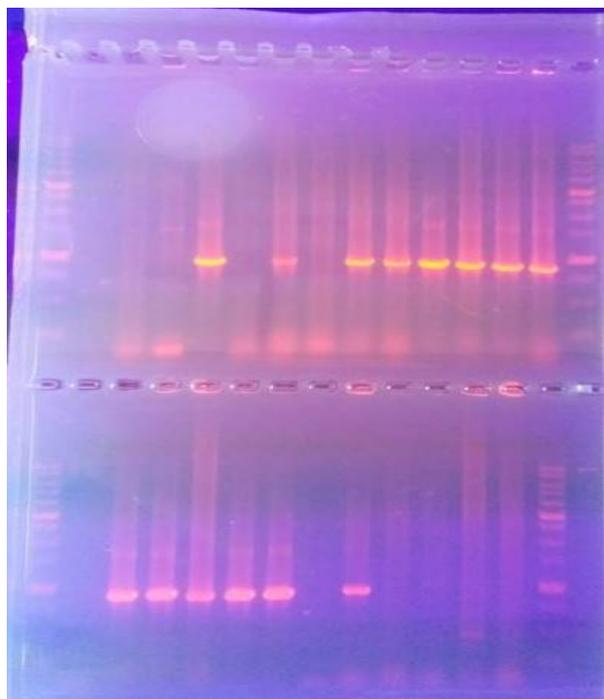


Рис.2. Электрофорез обработанной рестриктазами плазмидной ДНК выделенной из неокрашенных трансформантов *E. coli* TG1 для определения ориентации вставки

В таблице 1 показаны результаты анализа клонов на присутствие вставки генов *sfgfp* и *pBAD gfp* путём визуализации под ультрафиолетом полученных клонов *E. coli* TG1 и необходимой ориентации вставки при помощи электрофореза в 1,5% ПААГ.

В результате анализа было показано, что клоны №16 для sfGFP и №1 для pBAD GFP отвечали необходимым требованиям.

Таким образом, были получены штаммы *Escherichia coli* TG1 с внедрёнными вставками генов белков sfGFP и pBAD GFP в PAL2-T вектор без нарушения рамки считывания. При этом белки sfGFP и pBAD GFP под ультрафиолетом проявляли свойства люминесценции диапазон спектра поглощения, которого 485-510 нм, что позволило выявить различия между интенсивностью свечения штаммов *Escherichia coli* TG1 с экспрессируемыми белками sfGFP и pBAD GFP. Следует отметить, что помимо того, что ген белка sfGFP встраивается с меньшей вероятностью ошибки визуально отмечается, что интенсивность свечения белка sfGFP под действием ультрафиолета выше по сравнению с белком pBAD GFP.

| анализ клонов на присутствие вставки (1 парой праймеров) |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| SF GFP   | - | + | - | ? | - | ? | ? | ? | + | -  | -  | +  | -  | -  | -  | +  | +  |
| PBAD GFP   | + | - | - | + | + | + | - | - | ? | ?  | ?  | -  | ?  | +  | +  |    |    |
| анализ клонов на ориентацию вставки (2 пара праймеров)   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| SF GFP   | - | - | + | - | + | - | + | + | + | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| PBAD GFP   | + | - | - | - | - |   |   |   |   |    | ?  |    |    |    |    |    |    |

Табл.1. Анализ клонов на присутствие вставки гена белков sfGFP и pBAD GFP на присутствие вставки путём визуализации под ультрафиолетом полученных клонов *E. coli* TG1 и определение ориентации вставки при помощи электрофореза в 1,5% ПААГ

### Список литературы

- Zimmer M. Green fluorescent protein (GFP): Applications, structure, and related photophysical behavior // Chemical Reviews. 2002. № 3 (102). С. 759–781.
- Haddock SH, Moline MA, Case JF. Bioluminescence in the sea. Ann Rev Mar Sci. 2010;2:443-93.
- Alonso MT, Rodríguez-Prados M, Navas-Navarro P, Rojo-Ruiz J, García-Sancho J. Using aequorin probes to measure Ca<sup>2+</sup> in intracellular organelles. Cell Calcium. 2017 Jun;64:3-11.
- Invitrogen Bacterial Protein Expression The pBAD system offers : • Tightly regulated.
- Наук Р. А. СТЕПАНЕНКО ОЛЕСЯ ВИКТОРОВНА Структурные свойства биомаркеров на основе GFP- подобных флуоресцентных белков и бактериальных фитохромов , определяющие их оптические характеристики 2021. С. 1–282.
- Литусов Н. В. Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “ Уральский государственный медицинский университет ” Министерства здравоохранения Российской Федерации Кафедра микробиологии , вирусологии и иммунологии Иллюстрированное учебное пособие. pAL2-T вектор 2019. С. 1–8.

УДК 66.067

Ветрова М.А., Иванцова Н.А., Логинова А.В., Курбатов А.Ю.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Ветрова Маргарита Александровна** – ассистент кафедры ЛогЭКИ, аспирант 2-го года обучения, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», vetrova.m.a@muctr.ru

**Иванцова Наталья Андреевна** – к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

**Логинова Алина Владимировна** – бакалавр 2-го обучения, кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

**Курбатов Андрей Юрьевич** – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, руководитель ИЦ «Химтест», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В данной статье рассмотрена возможность проведения процессов фотоокислительной деструкции антибиотиков в присутствии гетерогенного катализатора на основе графитоподобного нитрида углерода. Доказана высокая каталитическая эффективность графитоподобного нитрида углерода в процессах окислительной деструкции нитрофурала. Проведен сравнительный анализ влияния дозировки катализатора на эффективность фотокаталитической деструкции.*

**Ключевые слова:** нитрофурал, фотокатализ, нитрид углерода, гетерогенный катализатор

## A PROMISING METHOD OF WASTEWATER TREATMENT OF PHARMACEUTICAL ENTERPRISES

Vetrova M.A., Ivantsova N.A., Loginova A.V., Kurbatov A. Yu.

D. Mendeleev university of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This article discusses the possibility of carrying out the processes of photooxidative degradation of antibiotics in the presence of a heterogeneous catalyst based on graphite-like carbon nitride. The high catalytic efficiency of graphite-like carbon nitride in the processes of oxidative degradation of nitrofurals has been proven. A comparative analysis of the effect of the catalyst dosage on the efficiency of photocatalytic degradation has been carried out.*

**Keywords:** nitrofurals, photocatalysis, carbon nitride, heterogeneous catalyst.

### ВВЕДЕНИЕ

С проблемой очистки сточных вод сталкиваются практически все развитые страны мира, и Российская Федерация не стала исключением. Несмотря на то, что ведется постоянный и непрерывный контроль на 1300 водных объектах, качество воды в подавляющем большинстве рек, водохранилищ и озер не отвечает современным требованиям СанПиН. Антропогенное воздействие на водные ресурсы возрастает с каждым днем, что влечет за собой необходимость разработки все более и более совершенных, а иногда и вовсе инновационных решений для очистки сточных вод.

Современное развитие фармацевтической отрасли внесла свой вклад в загрязнение водоемов. Уже сейчас в сточной воде находят медицинские препараты, такие как антидепрессанты и антибиотики. Практически у всех лекарственных средств есть побочные эффекты, и регулярное воздействие даже очень малых доз может быть опасным для человека. Кроме того, известны случаи привыкания людей к лекарствам, а также, не менее вероятно, приобретение патогенами устойчивости к антибиотикам.

Наличие антибиотиков в сточных водах опасно тем, что они хуже других органических веществ подвергаются окислению биологическими методами

(городские сооружения глубокой биологической очистки) из-за высокого содержания белковых примесей [1,2].

Хлорирование, озонирование, сорбция, мембранная очистка, коагуляция – традиционные методы очистки, которые относительно эффективны, хорошо изучены и до сих пор пользуются популярностью у потребителей.

К сожалению, применение традиционных методов очистки неэффективно для борьбы с микрозагрязнителями, к которым относят:

- Фармацевтические и косметологические продукты (лекарства, синтетические препараты косметологии, гербициды и пестициды);
- Устойчивые антропогенные загрязнители (1,4-диоксан и нитрозодиметиламин);
- Вещества, которые могут вызывать неприятные запахи (геосмин, метлизорнеол).

Вследствие этого, появились новые, более совершенные методы очистки сточных вод, названных активированными окислительными процессами (АОП). Активированные окислительные процессы – химические процессы разрушения органического вещества под воздействием окислителей и радикалов, которые могут быть созданы под действием таких факторов как: УФ-

излучение, электрический разряд, рентгеновское излучение и др.

Одна из наиболее развитых «ветвей» АОП – это фотоактивированные окислительные процессы, участие в которых принимает ультрафиолетовое излучение. Для этих методов очистки есть одна особенность, благодаря которой они более совершенны – наработка радикалов атомарного кислорода и гидроксильных радикалов. У этих радикалов окислительный потенциал выше, чем у хлора или озона, поэтому их окислительная способность значительно выше. Для ускорения процесса генерации активных радикалов и последующего окисления применяются различные катализаторы. Свое применение нашли как гомогенные катализаторы (перекись водорода, тиосульфат титана), так и гетерогенные катализаторы (оксид алюминия, оксиды железа, нитрид углерода и др.) [3].

К фотохимическим технологиям относят следующие комбинации УФ-излучения для очистки воды:

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ ;
- $\text{O}_3/\text{УФ}$ ;
- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ ;
- фотокатализ.

Основными причинами применения методов АОП следующие:

1. Постоянно появляющиеся новые случаи антропогенных загрязнений водоемов;
2. Повышенные требования к качеству очистки воды, в первую очередь по содержанию в ней галогенорганических веществ;
3. Увеличение требований по вредным выбросам в атмосферу [4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования окислительной деструкции модельных растворов нитрофурала ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

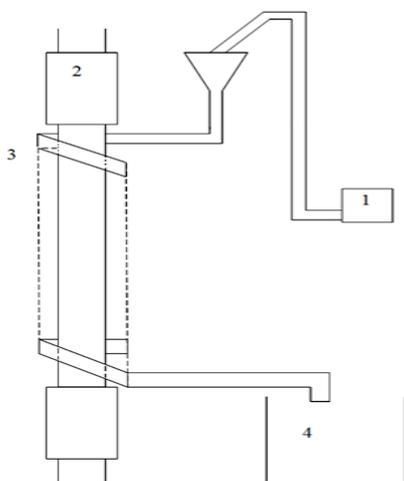


Рисунок 1. УФ-установка.

1- насос; 2 - УФ-лампа инсектицидная Sylvania Lynx-S BL368; 3 – кварцевая спираль, 4 - приемник,

Фотореактор состоит из УФ-излучателя, кварцевой спирали и блока питания. В качестве источника УФ излучения в установке использована инсектицидная лампа Sylvania Lynx-S BL368 (диаметр ламп составляет 20,8 мм, длина вместе с цоколем 165 мм; испускает свет с максимумом на длине волны 368 нм, мощность лампы 9 Вт, лампа U-образной формы); подключение лампы к источнику питания одностороннее (цоколь G23), требуемое напряжение в сети 220 В, частота 50 Гц). Облучаемые растворы в установке подавали при помощи перистальтического насоса с различными скоростями. Время контакта с зоной облучения ( $t$ , сек) варьировали в диапазоне от 77 до 455 сек. Окисление проводили в динамических условиях.

Исходная концентрацию нитрофурала ( $C_n$ ) в модельных растворах составляла 10 мг/л. Выполнение измерений массовой концентрации нитрофурала фотометрическим методом основано на взаимодействии его с 2,5 н гидроксидом натрия с образованием окрашенного в ярко-желтый цвет продукта реакции [5].

Для приготовления раствора твердой формы АФС (нитрофурала) таблетку фурацилина (противомикробное средство, активен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, в том числе (*Staphylococcus* spp., *Streptococcus* spp., *Escherichia coli*., *Clostridium perfringens*, производитель ООО «Авексима Сибирь») тщательно растирали в агатовой ступке и далее взвешивали рассчитанное количества препарата на аналитических весах. Для фотокаталитической деструкции нитрофурала в воде использовали катализатор нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{Si})$ ). Образцы катализатора получали на базе кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Методика фотокаталитических испытаний заключалась в следующем: в 500 мл водного раствора нитрофурала с заданной концентрацией диспергировали от 0,1 до 0,2 г порошка нитрида углерода ( $m_{\text{кат}}$ ) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин. Далее полученную суспензию подавали в кварцевую спираль (рис. 1) и проводили процесс фотокатализа с разной скоростью подачи модельного раствора, и наблюдали за изменением концентрации нитрофурала в растворе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная концентрация нитрофурала в растворе составляет 10,83 мг/л. Эффективность фотокаталитического окисления нитрофурала в зависимости от дозы катализатора представлена в таблице 1.

На рисунке 2 представлены кинетические результаты по влиянию фотокаталитической активности наночастиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{Si})$  в реакциях разложения нитрофурала.

Таблица 1. Эффективность фотодеструкции нитрофурала.

| Время контакта, сек | Эффективность фотодеструкции, % |         |         |         |                  |
|---------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|------------------|
|                     | 0,8 г/л                         | 0,4 г/л | 0,2 г/л | 0,1 г/л | Без катализатора |
| 77                  | 94                              | 66      | 65      | 62      | 8                |
| 252                 | 63                              | 57      | 56      | 55      | 3                |
| 455                 | 58                              | 52      | 28      | 25      | 2                |

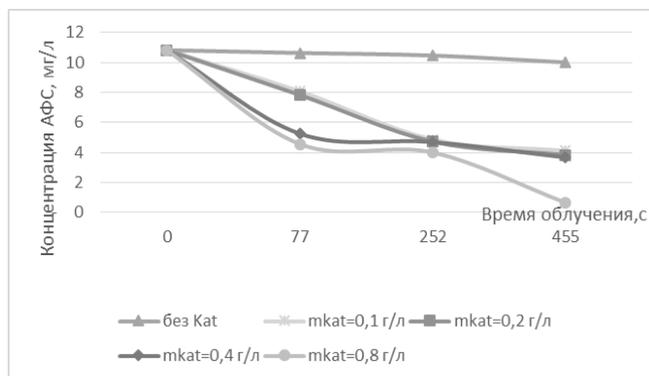


Рисунок 2. Кинетические кривые окисления нитрофурала

Установлено (рис. 2), что, во-первых, кинетические кривые окисления нитрофурала при заданных условиях проведения эксперимента имеют экспоненциальный характер независимо от концентрации катализатора. Во-вторых, определено, что введение катализатора значительно влияет на степень деструкции нитрофурала, однако, поскольку катализатор является гетерогенным, при добавлении в модельный раствор получается устойчивая суспензия, которая трудно поддается фильтрации и как следствие мешает определению концентрации нитрофурала.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что введение катализатора на основе графитоподобного нитрида углерода значительно ускоряет скорость процесса. Вероятно, деструкция нитрофурала происходит из-за разрушения функциональных групп. Обнаружено, что совместное воздействие ультрафиолетового излучения и катализатора на основе нитрида углерода (метод УФ/kat), позволяет получить более высокие показатели эффективности и степени деструкции нитрофурала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльхам Э.А., Романова Т.А. Влияние фармацевтических отходов на окружающую среду и проблемы обращения с ними. Международный научно-исследовательский журнал 2021. № 6 (108), С. 15-17
2. Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L., Gusev G.I., Zinenko N.V., Karamysheva S.P., Kramer K.W., 2020. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO<sub>2</sub>-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution. Catalysts 2020. Vol. 10 (4), P.359.
3. Emzhina V.V., Kuzin E. N., Babusenko E S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering 2021. V. 39 101696, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>.
4. Эльхам Э.А., Романова Т.А. Влияние фармацевтических отходов на окружающую среду и проблемы обращения с ними. Международный научно-исследовательский журнал 2021. № 6 (108), С. 15-17
5. Фармокопейная статья ФС 42-2087-83. Нитрофура, раствора для местного и наружного применения, 1983.

УДК 542.943:535.247:628.349.094.3

Дубровина В.Н., Кузнецов О.Ю., Иванцова Н.А., Кулебякина А.И.

## ФОТОЛИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА

<sup>1</sup>Дубровина Валерия Николаевна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; kaleria0510@gmail.com

Кузнецов Олег Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии; kuznetsovico@yandex.ru

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ivantsova.n.a@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

<sup>2</sup>Кулебякина Анна Игоревна – заведующая сектором ФХТ ООО «НПП «Мелитта»; Россия, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10; annkulebiakina@gmail.com

*В статье рассмотрен фотолиз терефталевой кислоты в водной среде под воздействием монохроматического источника ультрафиолетового излучения (ртутная лампа низкого давления) и источника ультрафиолетового излучения широкого спектра (импульсная ксеноновая лампа). Определено, что эффективность очистки повышается при использовании источника излучения с широким спектром. Доказано, что применение импульсной ксеноновой лампы дает возможность сократить время обработки раствора терефталевой кислоты в три раза, что позволит оптимизировать процесс очистки воды от терефталевой кислоты.*

*Ключевые слова: сточные воды, очистка, терефталевая кислота, ультрафиолетовое излучение, фотолиз, импульсная ксеноновая лампа*

## PHOTOLYSIS OF TEREPHTHALIC ACID UNDER THE INFLUENCE OF A CONTINUOUS SPECTRUM ULTRAVIOLET RADIATION

Dubrovina V.N.<sup>1</sup>, Kuznetsov O.Yu.<sup>1</sup>, Ivantsova N.A.<sup>1</sup>, Kulebyakina A.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>NPP Melitta LLC, Russia, Moscow, 117997, st. Moscow, st. Miklukho-Maclay, 16/10

*The article considers the photolysis of terephthalic acid in an aqueous medium under the influence of a monochromatic source of ultraviolet radiation (a low-pressure mercury lamp) and a source of broad-spectrum ultraviolet radiation (a pulsed xenon lamp). It has been determined that the cleaning efficiency increases when using a radiation source with a wide spectrum. It has been proven that the use of a pulsed xenon lamp makes it possible to reduce the processing time of a terephthalic acid solution by three times, which will optimize the process of water purification from terephthalic acid.*

*Key words: waste water, purification, terephthalic acid, ultraviolet radiation, photolysis, xenon flash lamp.*

### Введение

С повсеместным ростом производственных масштабов, значительно увеличивается потребность в водопотреблении. Наряду с этим, сброс предприятиями сточных вод, содержащих в своем составе органические загрязнители, в том числе и ароматические углеводороды, довольно распространен и ведет к значительному ухудшению состояния окружающей среды в целом. Многие углеводороды, в том числе и терефталевая кислота, плохо поддаются удалению обычными способами, особенно растворенные фракции органических загрязнителей, и представляют особую опасность ввиду своей токсичности. Следовательно, очистка стоков, содержащих органические загрязнители, на текущий момент является актуальной задачей. Терефталевая кислота является основным исходным продуктом для получения полиэтилентерефталата (ПЭТФ), гранулят которого в свою очередь используется для производства искусственного волокна, пластиковых бутылок, пленки, пластмассы [1].

В последнее время развиваются передовые окислительные технологии, основанные на разложении органических загрязнителей, в том числе и ароматических, под действием радикалов. Это сравнительно новые методы очистки сточных вод, которые набирают все большую популярность для очистки стоков, содержащих органику [2,3]. В настоящее время наибольшее распространение и промышленную реализацию получили методы, основанные на использовании ртутных ламп низкого давления. Данный тип источника имеет одну длину волны излучения (254 нм), требует времени на разогрев и специальных мер по утилизации. Несмотря на достаточно высокую эффективность преобразования электрической энергии монохроматичность, а, следовательно, селективность воздействия, низкая интенсивность излучения, отвечающая за скорость фотохимической реакции, и невысокие значения удельных мощностных характеристик ограничивают возможные сферы применения. Спектр поглощения терефталевой кислоты в ультрафиолетовой области имеет два

максимума поглощения – на длине волны 240 нм и на длине волны 290 нм [4]. Соответственно, для терефталевой кислоты излучательные характеристики ртутной лампы низкого давления с пиком излучения на 254 нм подходят, но не в полной мере. Гораздо более перспективным представляется использование ультрафиолетового источника со сплошным спектром излучения. Таким источником сплошного спектра для активации фотоокислительных процессов импульсной ксеноновой лампы (ИКЛ) [5]. Этот источник характеризуется высокой пиковой интенсивностью и непрерывным спектром излучения в широком диапазоне длин волн (200-700 нм). Импульсная ксеноновая лампа работает в импульсно-периодическом режиме с заданной частотой и, в отличие от ртутных ламп, не требует времени на прогрев [6].

Основной задачей данной работы являлось сравнение эффективности фотолиза терефталевой кислоты под воздействием импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления.

### Методика эксперимента

Проточный стенд для исследований фотохимической деструкции (рис. 1) представляет собой бак Б1, в который заливался исходный раствор. Насосом Н1 вода подавалась в фотохимический реактор Р1 и возвращалась в бак Б1. Таким образом, создаётся замкнутый цикл, позволяющий облучать раствор с маркерным веществом необходимое количество времени. Для определения объемного расхода воды в системе предусмотрен ротаметр РТМ1. Для контроля давления на линии нагнетания насоса Н1 установлен манометр М1.

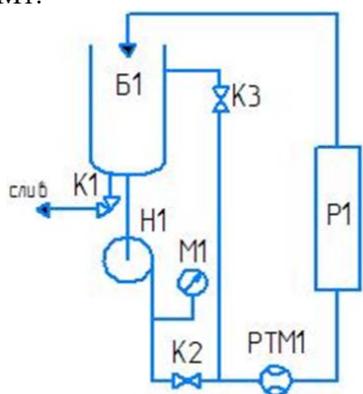


Рис. 1. Принципиальная схема проточного стенда.

Б1 – бак накопительный, 50 л; РТМ1 – ротаметр; Н1 – насос; Р1 – фотохимический реактор; М1 – манометр.

Для экспериментов с терефталевой кислотой в бак Б1 наливали 26 литров дистиллированной воды, добавляли 0,4 г порошка терефталевой кислоты (Ч) и перемешивали насосом Н1 через байпасную линию в течении 15 минут. Расчётная концентрация фенола в объёме – 15 мг/л. Далее раствор объёмом 26 л разделяли на две части по 13 литров, одна из которых подверглась облучению в фотохимическом

реакторе импульсной ксеноновой лампой (ИКЛ), другая – ртутной лампой низкого давления (РЛНД).

Технические характеристики используемых ламп представлены в таблице 1.

Табл. 1. Характеристики изученных ламп

| Характеристики/лампа               | ИКЛ        | РЛНД        |
|------------------------------------|------------|-------------|
| Характер работы                    | импульсный | непрерывный |
| Частота, Гц                        | 3,3        | -           |
| Спектр, нм                         | Сплошной   | 254         |
| Энергия в диапазоне 200-300 нм, Дж | 4,4        | 4,15        |
| Средняя потребляемая мощность, Вт  | 200        | 30          |
| Средняя мощность излучения, Вт     | 14,52      | 4,15        |

Анализ проб с терефталевой кислотой проводили по методике ФР.1.31.2008.01736 (модификация). Определение массовой концентрации проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием спектрофотометрического детектирования. Для каждой лампы рассчитывали время, которое необходимо для достижения выбранной дозы облучения.

### Экспериментальная часть

Графическая зависимость концентраций терефталевой кислоты от времени облучения с импульсной ксеноновой (ИКЛ) и ртутной лампы низкого давления (РЛНД) представлены на рисунке 2.

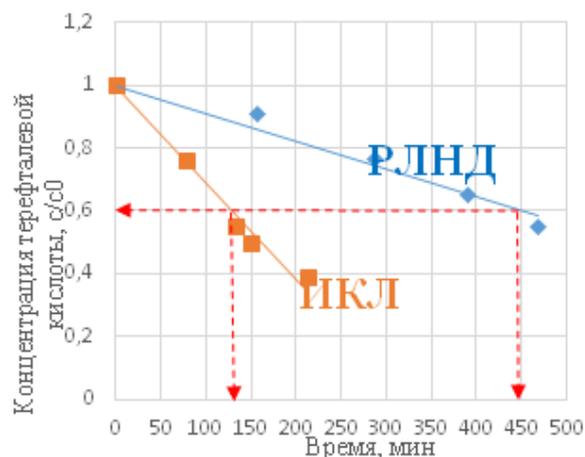


Рис. 2. Зависимость концентраций терефталевой кислоты от времени облучения с ИКЛ и РЛНД

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения терефталевой кислоты под действием импульсной ксеноновой лампы (ИКЛ) и ртутной лампы низкого давления (РЛНД), выражающие зависимость от времени облучения представлены на рисунке 3.

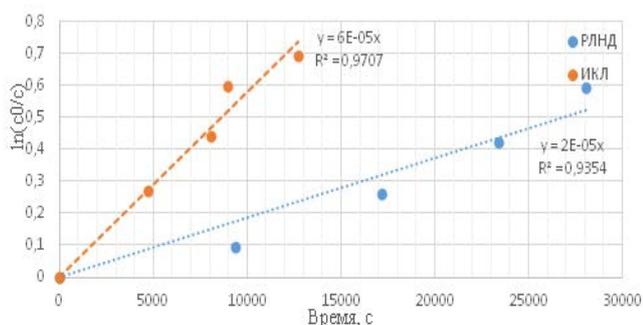


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых разложения терефталевой кислоты в процессе фотолиза

По экспериментальным данным эффективная константа скорости реакции для импульсной ксеноновой лампы  $\ln \frac{c_0}{c} = 6 \cdot 10^{-5} \cdot t$  в 3 раза превышает эффективную константу скорости для ртутной лампы низкого давления  $\ln \frac{c_0}{c} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot t$ .

Сравнение результатов облучения двумя различными лампами по удельной дозе представлены на рисунке 4.

Как видно из графика (рис. 4), различие в степени деструкции терефталевой кислоты от удельной дозы для двух ламп различается, но не существенно. Для снижения концентрации терефталевой кислоты на 30%, при облучении импульсной ксеноновой лампой, удельная доза составляет около 4400 Дж/л, тогда как для ртутной лампы низкого давления, удельная доза находится в районе 6500 Дж/л. Соответственно, при облучении одинаковой дозой раствора, деструкция терефталевой кислоты под действием импульсной ксеноновой лампой будет проходить примерно в 1,4 раз лучше, чем при облучении ртутной лампой низкого давления.

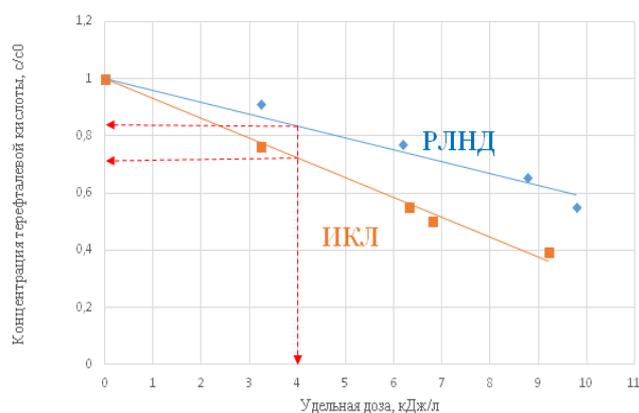


Рис. 4. Зависимость концентраций терефталевой кислоты от удельной дозы при облучении импульсной ксеноновой (ИКЛ) и ртутной лампой низкого давления (РЛНД)

## Заключение

На базе проточного лабораторного стенда проведены сравнительные исследования деструкции терефталевой кислоты в процессе фотолиза в фотохимическом реакторе с различными источниками излучения. Полученные результаты показывают, что при одинаковой удельной дозе скорость деструкции под воздействием импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления различаются. Однако, для терефталевой кислоты тенденция роста скорости деструкции при облучении импульсной ксеноновой лампой более характерна, чем при облучении ртутной лампой низкого давления. Это может быть связано с поглотительной способностью молекулы терефталевой кислоты, которая для 254 нм (спектр излучения ртутной лампы низкого давления) не максимальна. Широкий спектр излучения импульсной ксеноновой лампы позволяет перекрыть максимум поглощения терефталевой кислоты, что приводит к ускорению процесса ее разложения.

Помимо этого, различается время для достижения одинаковой удельной дозы при использовании импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления. Применение импульсной ксеноновой лампы дает возможность сократить время облучения терефталевой кислоты в три раза.

## Список литературы

1. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие/ У. Р. Урманцев, Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Давыдова О.В. 2015. – 130 с.
2. Maria Klavarioti, Dionissios Mantzavinos, Despo Kassinos. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes // Environment International. Vol 35. № 2. 2009. pp. 402-417.
3. Masroor Mohajerani, Mehrab Mehrvar, Farhad Ein-Mozaffari. An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment // International Journal of Engineering. 2009. Vol. 3. №2. pp. 120-146.
4. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.nist.gov/> (дата обращения: 22.05.22)
5. Камруков А.С., Кулебякина А.И.. Сборник научных трудов «VIII международный симпозиум по радиационной плазмодинамике» // Энергетические и спектрально-яркостные характеристики дуговой ксеноновой лампы ДКСШ-3000 в мощных импульсных режимах. Москва. 2009.
6. Камруков А.С., Киреев С.Г., Кулебякина А.И., Козлов Н.П., Шашковский С.Г., Ялович М.С. Энергетические и спектрально-яркостные характеристики трехэлектродной импульсной ксеноновой лампы высокого давления // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2011. С. 135-154.

УДК 504.06:62-784.43:537.523.9

Ефимов А.Е., Бубнов А.Г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ БЕЗОТКАЗНОЙ РАБОТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Ефимов Артём Евгеньевич – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; artem.efimov.1995@list.ru.

Бубнов Андрей Германович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, 153000, проспект Шереметевский, дом 7.

*В статье установлено отсутствие данных и универсального способа получения данных по надёжности плазмохимических реакторов. Предложен подход для оценки вероятности снижения очистки от паров муравьиной кислоты при использовании системы, включающей реактор с диэлектрическим барьером. Рассмотрены преимущества и недостатки предложенного подхода.**Ключевые слова: летучие органические соединения, муравьиная кислота, показатели надёжности, диэлектрический барьерный разряд, степень превращения, наработка на отказ, вероятность отказа.*

## NO-FAILURE OPERATION PROBABILITY DETERMINATION OF PLASMACHEMICAL REACTOR AT AIR PURIFICATION FROM FORMIC ACID VAPORS

Efimov A.E., Bubnov A.G.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

*In the article is established the lack of data and universal method of data obtaining on reliability of plasma-chemical reactors. It is suggested an approach for treatment reduction probability assessment from formic acid vapors at using of system including reactor with dielectric barrier. It is considered some advantages and disadvantages of the proposed approach.**Key words: volatile organic compounds, formic acid, reliability indicators, dielectric barrier discharge, conversion degree, mean time between failures, failure probability.*

Среди существующих и перспективных способов очистки отходящих газов, содержащих низкие концентрации летучих органических соединений (ЛОС), подходы, основанные на применении неравновесной плазмы (в частности, реакторы с диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР)), являются наиболее целесообразными, с точки зрения экологической эффективности (в т.ч. и степени очистки, и углеродного следа). В последнем десятилетии предпринимались попытки применения систем с реакторами ДБР для очистки воздуха от различных загрязнителей [1] – [3]. Однако, без данных по надёжностным характеристикам реакторов-ячеек с ДБР сложно, особенно на стадии проектирования, произвести оценку уровня безотказности (например, частоты отказов), а также вывить финансовые затраты на простой и устранение нарушенной работоспособности («на восстановление работоспособного состояния»). Кроме того, в настоящее время, отсутствует универсальный способ (нормативный) получения данных по надёжности для реакторов с ДБР при очистке воздуха. Благодаря существованию перечисленных проблем тема исследования является актуальной.

В связи с этим, целью работы являлось обоснование выявления подхода к определению вероятности снижения степени очистки (т.е. «отказа») реактора/системы с ДБР при удалении из воздуха паров муравьиной кислоты (МК, типичного представителя ЛОС).

Ранее в работе [4], на основе проведённого анализа литературы и нормативных документов

нами выделена методика с применением критерия относительной общей пользы ( $W$ ), учитывающая, такие показатели как, вероятность отказа очистного оборудования (или снижения степени очистки) возникновения аварии, риск и возможный ущерб. Применяемый нами параметр для выявления приоритетного очистного оборудования, именуемый относительной общей пользой, может быть оценён по формуле (1):

$$W = \frac{V}{G+B} \quad (1)$$

где:  $V$  – величина предотвращённого ущерба ( $V = V_{впр}$ , руб. – оценка величины предотвращённого экологического ущерба от загрязнения атмосферы при установке очистного оборудования);

$G$  – затраты на предотвращение и снижение уровня техногенного риска (эксплуатационные затраты на работу систем очистки), руб.;

$B$  – уровень техногенного риска, руб., который можно интерпретировать как математическое ожидание ущерба от риска снижения уровня очистки ниже допустимого.

Уровень техногенного риска ( $B$ ) в стоимостном выражении рассчитывался следующим образом:

$$B = Q \times Y + П \quad (2)$$

где:  $Q$  – вероятность выхода из строя оборудования и/или снижения степени очистки;  $Y$  – вред, причинённый атмосферному воздуху, как компоненту природной среды, руб. при отказе системы очистки;  $П_{рег}$  – платежи при регламентной работе оборудования, руб.

Оценки  $W$  проведённые ранее по формуле (1) показали [4], что при выборе очистного оборудования от паров МК (2,52 т/год, которые образуются в результате переработки 960 т/год пластических масс в России) наилучшим является адсорбционный метод (см. Таблица 1), при этом оценка величины  $B$  показала её незначительность (3 руб./год), тогда как как вероятность снижения требуемого уровня очистки может достигать  $1,3 \cdot 10^{-3}$  год $^{-1}$ .

Таблица 1. Итоговые данные расчётов  $W$  по очистке воздуха от паров МК

| Метод очистки | $W$   |
|---------------|-------|
| Адсорбция     | 0,017 |
| Реактор с ДБР | 0,007 |
| Катализ       | 0,012 |

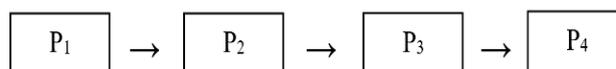
Таким образом, в [4] была продемонстрирована важность определения показателя вероятности отказа с точки зрения обоснования выбора систем очистки воздуха. Однако, приведённый показатель является самостоятельным, поскольку в ГОСТ Р 27.013-2019 [5] рекомендуется его применения для оценки безотказности и ремонтпригодности.

Предлагаемый нами подход для оценки снижения степени очистки, как и в случае  $W$ , основан на определении коэффициента готовности ( $K_c$ ), который также является комплексным показателем безотказности и ремонтпригодности. Последний учитывает влияние всех элементов системы очистки, которые взаимосвязаны с основным реактором. Кроме того, для оценки вероятности в качестве основы нами предложено использование фактических надёжных характеристик реактора с ДБР.

В действительности, для оценки вероятности отказа ( $Q$ , т.е. снижения степени очистки) реактора с ДБР, которая входит с расчётную формулу для предварительной оценки  $B$ , нами использовались наработка на отказ ( $T_o = 3000$  ч) и время восстановления ( $T_e = 24$  ч) для реакторов-озонаторов [6] (поскольку аналогичные данные для реакторов-ячеек ДБР по перечисленным параметрам отсутствуют в нормативной документации и технической литературе). Так как реакторы с диэлектрическим барьером функционально отличаются от озонаторов (присутствием поллютанта в газовой фазе), то существует и различие в надёжных характеристиках (в частности,  $T_o$  и  $T_e$ ). Поэтому, на основе экспериментальных данных, полученных при очистке парогазовой смеси от паров МК, загрязняющих воздух (газ-носитель), был проведена оценка вероятности снижения очистки. Исходные концентрации паров МК без использования ДБР составляли 840 и 601 мг/м $^3$ . Подобранные концентрации МК соответствовали диапазону концентраций карбоновых кислот, содержащихся в выбросах при изготовлении и переработке изделий из полимерных материалов [7].

В оценках учитывали то факт, что  $T_o$  наступает, когда степень превращения анализируемых вещества (паров МК) на выходе из реактора должна быть не ниже 90 %, а среднее время восстановления – время, затрачиваемое на разборку, очистку внутреннего неизолированного (внутреннего) электрода (в реакторе-ячейке ДБР, выполненного из Al), сушку и сборку реактора.

Оценим вероятность снижения степени очистки (выхода из строя) системы с ДБР при очистке воздуха от МК (в течение 1 года). Для этого построим структурную схему надёжности функционирования аппарата для очистки воздуха с последовательным соединением:



$P_1$  – система подачи воздуха (расходомер),  $P_2$  – система питания,  $P_3$  – внешняя оболочка реактора с ДБР (изоляция – стекло),  $P_4$  – система генерации активных частиц в ДБР.

1. Расчёт отказа системы при контроле количества воздуха (отказ расходомера):  $\lambda = 2,18 \cdot 10^{-2}$  год $^{-1}$ . Зная интенсивность отказа [8] для основного распределения вероятность отказа составит  $P_1 = e^{-\lambda t} = e^{-0,0218 \cdot 1} = 0,97843$ .

2. Расчёт отказа системы питания:  $\lambda = 1 \cdot 10^{-6}$  год $^{-1}$ . По интенсивности отказов [9] вероятность безотказной работы  $P_2 = e^{-\lambda t} = e^{-0,000001 \cdot 1} = 0,99999$ .

3. Расчёт отказа корпуса ячейки ДБР:  $\lambda = 0,96 \cdot 10^{-2}$  год $^{-1}$ . При интенсивности отказа [10] вероятность безотказной работы  $P_3 = e^{-\lambda t} = e^{-0,0096 \cdot 1} = 0,99044$ .

4. Расчёт отказа системы генерации активных частиц в ДБР. Чтобы определить вероятность отказа разрядного устройства, воспользуемся Таблицей 2.

Таблица 2. Надёжные характеристики реактора ДБР при очистке воздуха от паров муравьиной кислоты

| Показатели                                     | $C_0$ , мг/м $^3$ |                   |
|--|-------------------|-------------------|
|  | $C_0 = 830 \pm 4$ | $C_0 = 600 \pm 3$ |
| Время наработки на отказ ( $T_o$ ), мин        | 165               | 360               |
| Время восстановления ( $T_e$ ), мин            | 13                | 13                |
| Коэффициент готовности ( $K_c$ )               | 0,927             | 0,96              |
| Вероятность безотказной работы системы ( $P$ ) | 0,898             | 0,935             |
| Вероятность отказа системы ( $Q$ )             | 0,101             | 0,064             |

$$P_{\text{общ}} \text{ (для } C_0 = 830) = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot P_4(K_c) = 0,97843 \cdot 0,99999 \cdot 0,99044 \cdot 0,92696 = 0,89828$$

$$Q_{\text{общ}} = 1 - P_{\text{общ}} = 1 - 0,89828 = 0,10171.$$

Преимуществом предлагаемого подхода для оценки  $Q_{\text{общ}}$  является возможность определять вероятность снижения очистки системы (или отказа) для единичного устройства ( $P_d$ ), в то время как вероятность безотказной работы на основе показательного распределения наработки на отказ применима только к количеству устройств, больше 1. К недостаткам можно отнести заниженные значения величины вероятности отказа в сравнении с экспоненциальным распределением величины наработки на отказ.

Таким образом, предложен подход для оценки значений вероятности отказа систем с реакторами-ячейками ДБР, которые позволяют прогнозировать параметры безопасного и эффективного функционирования промышленных реакторов с диэлектрическим барьером.

#### Список литературы

1. Takanori Mizushima. Tubular membrane-like catalysts for the oxidative decomposition of low-concentrated toluene in air by periodic short-term plasma discharge / Takanori Mizushima, Tran Thi Cam Thach, Woo Jie Wen, Hironobu Ohkita // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. № 41, P. 607 – 917.
2. Hongbo Zhang. Enhancement of styrene removal using a novel double-tube dielectric barrier discharge (DDBD) reactor / Hongbo Zhang, Kan Li, Chenhua Shu, Ziyang Lou, Tonghua Sun, Jinping Jia] // *Chemical Engineering Journal*. 2014. № 256. P. 107–118.
3. Karatum O.A. Comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor / O.A. Karatum, M.A. Deshusses // *Chemical Engineering Journal*. 2016. № 294. P. 308–315.
4. Тюленева, О. С. Показатель для выбора систем очистки отходящих газов от критериальных поллютантов / О. С. Тюленева, А. Е. Ефимов, А. Г. Бубнов // *Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XVI Международной научно-практической конференции, посвященной проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году и 55-летию учебного заведения Иваново, 10–11 ноября 2021 года.* – Иваново: ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», 2021. С. 486-492.
5. ГОСТ Р 27.013-2019 (МЭК 62308:2006) Надёжность в технике. Методы оценки показателей безотказности. М.: Стандартинформ, 2019. 46 с.
6. Озонатор воздуха РИОС-10(20,40,60,80,100,120)-0,5М-1(2) паспорт БГНК.346896.002 ПС [Электронный ресурс]. URL.: [http://www.ptso.ru/i/useruploads/files/rios\\_10\\_02.pdf](http://www.ptso.ru/i/useruploads/files/rios_10_02.pdf) (дата обращения: 21.05.22).
7. Артёмов А.В. Расчётные методы определения загрязняющих веществ в атмосфере от предприятий по производству и переработке полимерных материалов: Метод. указ. для самост. работ / А.В. Артёмов. Екатеринбург: УГЛТУ, 2013. 35 с.
8. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
9. Белов П.Г. Управление рисками, системный анализ и моделирование. Том 2. М.: Издательство Юрайт, 2015. 460 с.
10. Производственная Компания «Ростехнология» [Электронный ресурс]. URL.: <http://www.obsnab.ru/ozonatory-vozduxa/>. ПК Ростехнология. Промышленные озонаторы. (дата обращения: 27.12.16).

УДК 535–15:543.421/424

Зайцева А. Д., Кучумов В. А.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С СВЧ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОСТАВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

**Зайцева Александра Дмитриевна** – студент 1 курса аспирантуры кафедры промышленной экологии, [zayceva.aleksandra@gmail.com](mailto:zayceva.aleksandra@gmail.com);

**Кучумов Владимир Алексеевич** - к.х.н. с.н.с. начальник центральной лаборатории АО «Спецмагнит»

*Металлургическая промышленность одна из наиболее динамично развивающихся отраслей. Процессы «мокрой» химии для идентификации химического состава различных компонентов встречаются практически повсеместно. Наиболее эффективно и точно данный вид анализа производится на атомно-эмиссионном спектрометре с СВЧ связанной плазмой. Установлено, что такой метод позволяет определять химический состав проб даже в высококонцентрированных растворах со сложным солевым фоном, что позволяет значительно упростить пробоподготовку и повысить точность результатов.*

**Ключевые слова:** металлургия, атомно-эмиссионная спектроскопия с СВЧ плазмой

## THE USE OF ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY WITH MW PLASMA FOR THE COMPOSITION OF METALLURGICAL COMPONENTS IDENTIFICATION

Zaytseva A.D., Kuchumov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The metallurgical industry is one of the most dynamically developing industries. Wet chemistry processes to identify the chemical composition of various components are almost ubiquitous. This type of analysis is most effectively and accurately performed on an atomic emission spectrometer with microwave coupled plasma. It has been established that this method makes it possible to determine the chemical composition of samples even in highly concentrated solutions with a complex salt background, which greatly simplifies sample preparation and improves the accuracy of the results.*

**Keywords:** metallurgy, atomic emission spectroscopy with microwave plasma

### Введение

На сегодняшний день количество промышленных производств неуклонно растет. Несомненно, одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений промышленности можно назвать металлургию. Процессы добычи и обогащения руды, выплавка черных металлов и производства сталей, процессы металлообработки и нанесения гальванических покрытий – вот лишь краткий перечень операций, приводящих к образованию значительного количества металлосодержащих отходов. [1].

Для подтверждения качества продукции, входного контроля сырья или продуктов, а также идентификации состава широкого спектра металлургических отходов следует знать полный химический состав проб. Для идентификации химического состава могут быть использованы следующие методы:

- Для твердых проб: рентгенофазовый (РФА) и рентгенофлуоресцентный (РФЛА) анализ, а также спектральный анализ с искровым или дуговым источником возбуждения спектров.

- Для растворов и процессов «мокрой» химии методы фотометрии и атомно-эмиссионный спектральный анализ.

К сожалению, приведённые методы анализа твердых образцов имеют ряд существенных

недостатков: для всех методов анализа твердых образцов существует проблема, связанная с неоднородностью состава образцов, а методы мокрой химии требуют сложного процесса пробоподготовки.

Одним из самых новых и перспективных направлений качественного и количественного анализа является атомно-эмиссионная спектроскопия. Данный вид анализа является наиболее эффективным и относится к мокрой химии, что связано с растворением образца с последующим проведением анализа. Современные приборы атомно-эмиссионного анализа с индукционной-связанной плазмой позволяют определять примеси до 1 ppm, однако их эксплуатации сопровождается значительным потреблением высокочистого газа (аргон), при этом необходимо тщательное разбавление проб, что бы концентрация металлов в рабочих растворах находилась в диапазоне 0,1 – 5 мг/дм<sup>3</sup>. Сложность пробоподготовки и многократные последовательные разбавления повышают вероятность ошибки, а также накладывают существенное влияние на стоимость анализа.

Наиболее перспективной является методика определения химического состава при помощи атомно-эмиссионной спектроскопией с СВЧ (магнитной) связанной плазмой [2-7]. Цена прибора для проведения данного типа анализа может

доходить до 2 млн. рублей (прибор Российского производства), в то время как минимальная стоимость зарубежного аналога (атомно-эмиссионный спектрометр с индукционно-связанной плазмой) начинается от 10 млн. руб.

### Экспериментальная часть

Основной целью данной работы является оценка возможности использования метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) связанной плазмой для определения химического состава компонентов (стружка) процесса металлообработки. Данный прибор хорошо зарекомендовал себя в процессе анализа растворов сложного состава [8-9], ввиду чего вопрос расширения потенциальных сфер применения прибора особо актуален.

На рисунке 1 представлен атомно-эмиссионный спектрометр с СВЧ (магнитной) связанной плазмой производства «Спектроскай» город Королев, Россия, а на рис. 2 представлена схема плазмотрона.

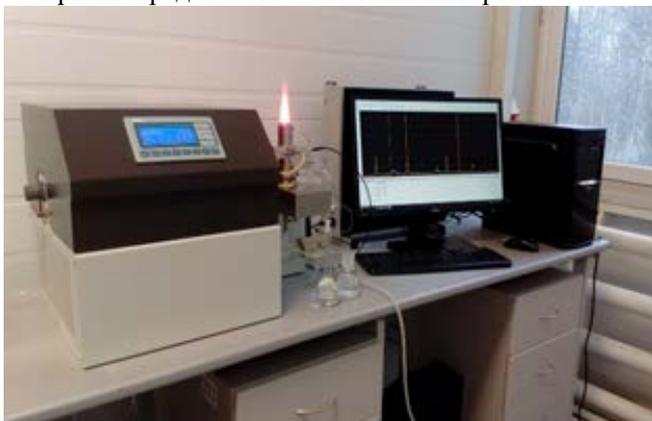


Рисунок 1. Внешний вид прибора Атомно-эмиссионного спектрометра с СВЧ связанной плазмой

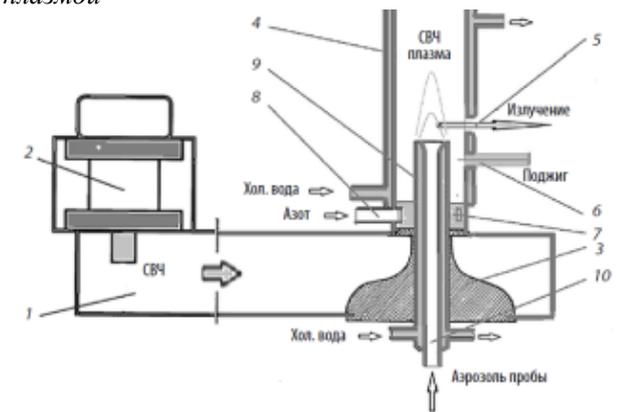


Рисунок 2. Схема плазмотрона тороидальной плазмы:

- 1-волноводный тракт прямоугольного сечения;
- 2- магнетрон; 3- грушевидный переход прямоугольного волновода в коаксиальный; 4- цилиндрическая разрядная камера; 5- отверстие для вывода излучения плазмы к спектрометру; 6 – отверстие для искрового поджига; 7 – завихритель; 8 – патрубок тангенциальной подачи плазмообразующего газа (азота); 9 – центральный полый электрод; 10 – патрубок подачи потока

аргона, транспортирующего аэрозоль пробы в плазму; 11 – герметичное уплотнение коаксиальной части плазмотрона; 12 – кварцевое окно

В большинстве случаев исследуемые образцы стружки могут содержать значительное количество примесей, поэтому для устранения мешающего влияния прибор оснащен пьезоэлектрической линейкой (полихроматор) с дифракционной решеткой с разрешением 3600 штр/мм. Применение указанного полихроматора позволяет использовать в качестве газа-плазмообразователя технический азот (расход 10 л/мин), что позволяет значительно удешевить удельную стоимость анализа.

Для оценки возможности использования атомно-эмиссионного спектрометра с СВЧ связанной плазмой для контроля химического состава стружки навески исследуемых материалов массой 0,25 и 0,5 граммов растворяли в царской водке. После полного растворения пробу остужали и разбавляли в 10 раз с добавлением внутреннего стандарта нитрата иттрия. Вышеуказанное разбавление осуществлялся пропорционально увеличению массы исследуемого образца.

Введение иттрия, в качестве внутреннего стандарта позволяет значительно повысить качество анализа и нивелировать погрешность, обусловленную высоким солевым фоном. В таблице 1 представлен химический состав двух проб в зависимости от условий разбавления, внешний вид спектра представлен на рис. 3.

Таблица 1. Химический состав стружки процесса металлообработки

| Масса навески, г | Fe    | Ni   | Cr   | Ti   | Mn   | Cu  | Si   |
|------------------|-------|------|------|------|------|-----|------|
| 0,25             | 70,06 | 10,3 | 18,9 | 0,43 | 0,16 | 0,1 | 0,05 |
| 0,5              | 69,94 | 10,4 | 18,9 | 0,45 | 0,16 | 0,1 | 0,05 |

По полученным данным таблицы 1 можно сделать вывод о том, что при значительном увеличении массы анализируемой пробы (в 2 раза) точность определения химического состава повышается в среднем на 2-3%, при этом стандартное отклонение (сходимость) не превышает 5 %.

На основании полученных данных возможна идентификация состава различных отходов производства при учете правильно подобранной методики вскрытия (растворения) образцов. С учетом широкого состава примесей помимо стандартной технологии растворения в царской водке может потребоваться растворение в серной, соляной или плавиковой кислоте, и даже спекание с щелочами. Изменение солевого фона пробы не окажет существенного влияния на эффективность анализа, однако потребует корректировки методики аналитического контроля (выбор аналитических линий, темного образца и режима определения сдвига полихроматора).

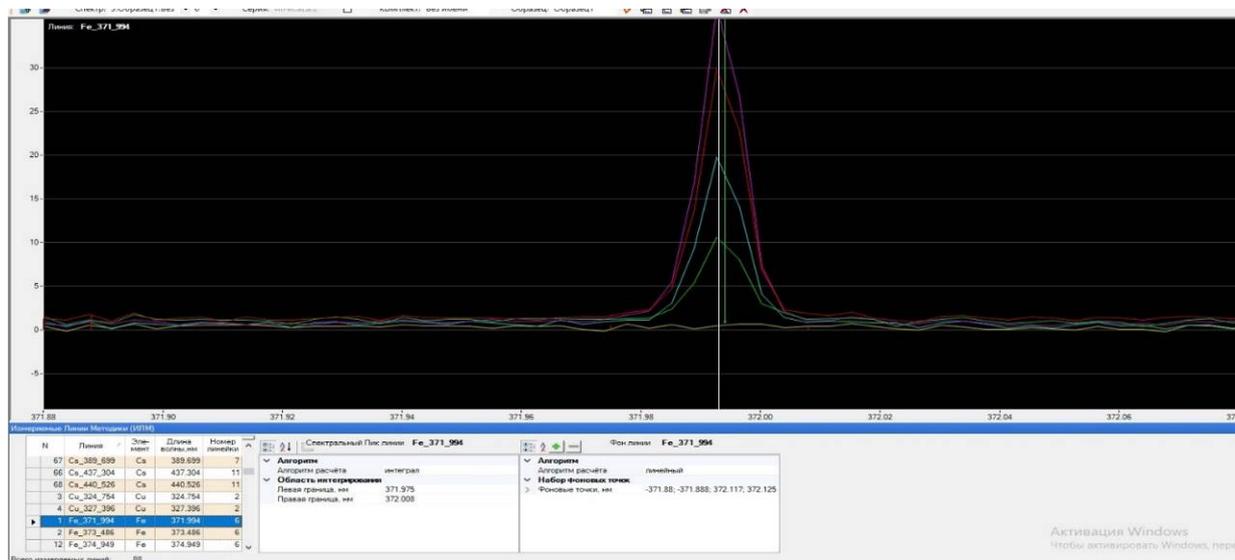


Рисунок 3. Внешний вид спектра

В рамках идентификации состава образца стружки была отмечена возможность определения примесных компонентов в процессе обработки снятых спектров (рис. 3).

#### Заключение

В рамках работы проведена оценка возможности применения метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации количественного и качественного состава отходов процесса металлообработки (Стружки).

Установлена высокая чувствительность метода, а также возможность идентификации ранее не заложенных в методику анализа примесных компонентов (индивидуальный анализ спектров).

*Авторы выражают благодарность научному консультанту, доценту каф. промышленной экологии, к.т.н. Кузину Евгению Николаевичу за помощь в разработке методик и подготовке материалов.*

#### Список литературы

1. Мухаметжанова Д.Т., Бейсембаев М.К. Отходы металлургических предприятий, их переработка и вторичное использование. Наука и техника Казахстана. 2016. № (3-4), С. 122-129.
2. Broekaert, J.A.C.; Siemens, V.; Bings, N.H. (2005). Microstrip microwave induced plasma on a chip for atomic emission spectral analysis. IEEE Transactions on Plasma Science, 33(2), 560–561
3. Патент РФ № 40836, Воронкин В.А., Жбанов И.А., Макиенко В.А., Кучумов В.А., Генералова Т.Б. Источник энергии для спектрального анализа, Сборник ГПНТБ, промышленные образцы, том. 13-01, с. 56, 1994 г.
4. Буряков И.Н., Дормидонтов А.Г., Камынин А.В., Кучумов В.А., Шумкин С.С., Александров М.С., Соколов С.В., Торонов О.Г. Модернизация эмиссионного спектрометра МСА для анализа состава редкоземельных магнитов на ОАО

«СПЕЦМАГНИТ» // Сб. материалов V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, ФНМ 2014, Суздаль, 6-10 окт 2014 г.: С. 37-38

5. Kuchumov V.A., Korovin Yu.I., Druzhencov V.V. Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmospheric pressure // IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications, Moscow, 2001.; Yanus, p. 229-234,

6. Кучумов В. А., Шумкин С. С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // Науч.-техн.Вед.СПбГПУ. 2017. Т. 23. № 1. С. 219–225.

7. Broekaert, J.A.C.; Siemens, V.; Bings, N.H. Microstrip microwave induced plasma on a chip for atomic emission spectral analysis. IEEE Transactions on Plasma Science. 2005. № 33(2). С. 560–561

8. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.

9. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43.

УДК 66.092.097.3:542.943-92

Захарова Д.С., Иванцова Н.А.

## ФОТООКИСЛЕНИЕ НИТРОФУРАЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Захарова Дарья Сергеевна – магистрантка 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; darya.zakharov.zakharova@mail.ru

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены процессы фотодеструкции модельных водных растворов нитрофурала при совместном воздействии УФ-излучения с различным содержанием катализатора нитрида углерода  $g-C_3N_4$  с включением оксида кремния ( $SiO_2$ ). Определено, что наилучшая деструкция нитрофурала достигается при максимальном времени контакта исследуемого раствора с зоной излучения. Приведены экспериментальные данные высокой фотокаталитической активности  $g-C_3N_4$  с включением  $SiO_2$  в отношении деструкции модельных водных растворов нитрофурала. Установлено, что эффективность фотоокисления нитрофурала в присутствии катализатора достигает 99 %.*

*Ключевые слова: фотокаталитическое окисление, деструкция, нитрид углерода, нитрофурал, катализатор, водоочистка.*

## PHOTOOXIDATION OF NITROFURAL IN THE PRESENCE OF CARBON NITRIDE WITH INCLUSION OF SILICON OXIDE

Zaharova D.S., Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the processes of photodegradation of model aqueous solutions of nitrofurural under the combined action of UV radiation with different contents of carbon nitride  $g-C_3N_4$  catalyst with the inclusion of silicon oxide ( $SiO_2$ ). It has been determined that the best degradation of nitrofurural is achieved at the maximum contact time of the test solution with the radiation zone. Experimental data on the high photocatalytic activity of  $g-C_3N_4$  with the inclusion of  $SiO_2$  in relation to the degradation of model aqueous solutions of nitrofurural are presented. It has been established that the efficiency of photooxidation of nitrofurural in the presence of a catalyst reaches 99%.*

*Key words: photocatalytic oxidation, destruction, carbon nitride, nitrofurural, catalyst, water treatment.*

### Введение

Ввиду широкомасштабной индустриализации современного общества, существенная часть водных ресурсов подвергается воздействию высокоопасным загрязняющим веществам. Ежегодно во всем мире происходит образование около 400 миллиардов тонн отходов, значительная часть которых не подлежит переработке и сбрасывается в водоемы. Поступление в сточные воды широкого спектра поллютантов приводит к качественным изменениям, проявляющимся в разрушении физических свойств и химического состава воды [1]. Традиционные методы и технические подходы недостаточно эффективны в очистке сточных вод, содержащих трудноокисляемые, не разлагаемые биологическими методами и органические загрязняющие вещества [2]. В связи с этим альтернативными технологиями водоочистки являются методы, основанные на реакциях окислительной деструкции, называемые усовершенствованными окислительными процессами – Advanced Oxidation Processes (AOPs) [3]. AOPs включают в себя обработку реактивом Фентона, электрохимические процессы, метод фотолиза, плазмохимическое окисление, гомогенные и гетерогенные фотокаталитические деструкции, сочетание  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  с катализатором, а также

комбинации приведенных методов [4]. В деструкции активных фармацевтических субстанций (АФС) хорошо зарекомендовал себя метод фотокаталитического окисления за счет основного преимущества - возможности использования солнечного света со светочувствительностью до 450 нм, что позволяет избежать высоких затрат на УФ-лампы и электроэнергию. Также за счет фотокатализаторов происходит наиболее эффективное использование солнечного излучения для его перевода в энергию химических связей образующихся соединений. Среди компонентов, проявляющих активность под действием видимого излучения, можно выделить графитоподобный нитрид углерода  $g-C_3N_4$ , который не содержит в своем составе атомов благородных и редкоземельных металлов и имеет значительно высокую фотокаталитическую активность благодаря полупроводниковым свойствам [5]. Согласно многочисленным исследованиям, нитрид углерода имеет термическую и химическую стабильность, простоту получения, низкую стоимость, а также сохраняет устойчивость в кислых и в щелочных растворах. Опираясь на данную информацию, исследовательская группа во главе Юньвон Тана решила использовать для восстановления водорода

неорганический графитоподобный нитрид углерода. Для получения исследуемого катализатора исследователи использовали термическое разложение мочевины. По итогам экспериментов было установлено, что получение нитрида углерода увеличивает степень полимеризации структурных единиц этого материала и площади поверхности, что в свою очередь приводит к появлению большого количества активных центров, катализирующих процессы восстановления [6]. В исследовании [7] сообщается о включении в исследуемый катализатор различных гетерогенных включений.

Таким образом, целью данной работы являлось выявление эффективности процессов фотокаталитического окисления водных растворов нитрофурала в присутствии графитоподобного катализатора нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) с включением оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

### Методика эксперимента

Исследования по воздействию фотоокисления модельных водных растворов нитрофурала ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет  $E_{\min} = 0.029 \text{ Вт/см}^2$  [8].

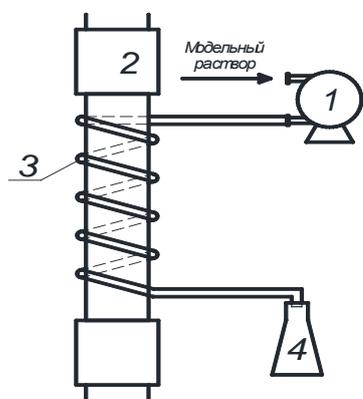


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник [8].

Приготовление раствора твердой формы АФС (нитрофурала) основывалось в измельчении и тщательном растирании таблетки нитрофурала (фирма Repawal) в агатовой ступке и дальнейшем взвешивании рассчитанного количества препарата на аналитических весах. Полученный раствор с концентрацией, равной 0,2 г/л, перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения исследуемого компонента в течение 10 мин. Методика фотокаталитических исследований заключалась в следующем: в четыре колбы

помещали по 500 мл водного раствора нитрофурала с заданной концентрацией и добавили 0; 0,12; 0,24 и 0,48 г перетертого катализатора нитрида углерода ( $m_{\text{kat}}$ ). Образовавшаяся мутновато-желтого цвета смесь проходила через УФ-облучение по кварцевому змеевику стационарной установки, параллельно перемешиваясь на магнитной мешалке. Следующим этапом осуществлялся отбор проб в зависимости от времени контакта с зоной облучения. Измерения массовой концентрации нитрофурала фотометрическим методом определяли его взаимодействием с 10% гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ) с образованием суспензии, окрашенной в желтый цвет.

В исследованиях фотокаталитического окисления нитрофурала в воде использовали графитоподобный катализатор нитрид углерода с включением оксида кремния. Образец катализатора получали в рамках лаборатории кафедры промышленной экологии РХТУ им. Менделеева. Получение гетерогенного катализатора нитрида углерода заключалось в растворении порошкообразного диоксида кремния в воде с последующим диспергированием меламина в полученный раствор. Далее следовало повышение рН раствора до 8, вследствие чего осуществлялось выпадение осадка. Образовавшийся осадок высушивали и прокаливали в муфельной печи при температуре 500 °С в течение 3-х часов.

### Экспериментальная часть

В рамках исследования была проведена фотодеструкция модельного раствора нитрофурала в присутствии катализатора нитрида углерода с включением оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). По результатам эксперимента получена сравнительная характеристика степени очистки растворов при совместном использовании исследуемого фотокатализатора и УФ-воздействия без добавления химического препарата, ускоряющего процесс окисления. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 2.

Следует отметить, что эффективность фотоокисления нитрофурала в присутствии нитрида углерода с добавлением оксида кремния, исследуемого по истечению более полугода, не превышала 50 %, следовательно, можно сделать вывод, что исследуемый катализатор теряет свою активность с течением времени.

На рисунке 2 представлены кинетические зависимости фотоокисления нитрофурала (исходная концентрация - 19 мг/л). Установлено, что, во-первых, эффективность фотоокисления значительно выше в присутствии катализатора, чем при индивидуальном УФ-воздействии. Во-вторых, доза катализатора практически не влияет на снижение концентрации нитрофурала.

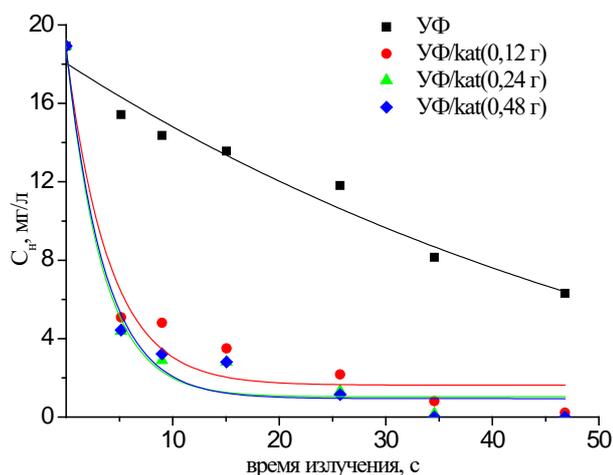


Рис. 2. Зависимость фотоокисления нитрофурала от времени обработки

Кроме того, с помощью спектрофотометра GBC Cintra 303 (исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева) в диапазоне длин волн  $\lambda = 190 - 400$  нм были проведены измерения коэффициента пропускания (A) растворов нитрофурала до и после УФ-обработки. На качественном уровне подтверждено, что происходит глубокая деструкция нитрофурала.

#### Заключение

На основании полученных экспериментальных данных следует, что наиболее глубокая деструкция нитрофурала была достигнута при максимальном времени контакта с зоной облучения. Определено, что графитоподобный нитрид углерода проявляет высокую каталитическую активность в деструкции модельных водных растворов исследуемой АФС. Также установлено, что с последующим увеличением содержания катализатора в растворе нитрофурала, эффективность окисления остается прежней (в пределах погрешности). В заключение можно сделать вывод о высокой эффективности применения фотокаталитического метода, а также о целесообразности применения неорганического нитрида углерода с добавлением оксида кремния в качестве катализатора.

#### Список литературы

1. Лузгина В.А., Шишелова Т.И. Экологические проблемы – важнейшие проблемы современности // *Научное Обозрение. Педагогические Науки*. 2019. № 5-2. С. 103-107.
2. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Очистка трудноокисляемых сточных вод // *Наука, Образование, Производство В Решении Экологических Проблем (Экология-2020)*. 2020. № 1 С. 281-283.
3. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л.Э.Шейнкман, Л.Н. Савинова, Д.В. Дергунов, В.Б. Тимофеева // *Экология и промышленность России*. 2015. №6. С. 32-36.
4. Емжина, В.В. Очистка сточных вод от активных фармацевтических субстанций с помощью усовершенствованных окислительных методов: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук: 03.02.08 – теория и методика проф. образования М., 2019. 146 с.
5. Golovin M.S., Trotsenko D. I., Morozov R.S. The influence of duration of high-temperature exposure on the properties of carbon nitride obtained in molten salts // *Вестник южно-уральского государственного университета. Серия: Химия*. 2021. № 2. С. 99-105.
6. Barrio J., Shalom M. Photoactive carbon nitride from melamine hydrochloride supramolecular assembly // *Materials science in semiconductor processing*. 2018. №.7. P. 78-82.
7. Чебаненко М.И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т.93. №4. С. 490-497.
8. Захарова Д. С. Фотоокислительная деструкция модельных растворов фурацилина / Д. С. Захарова, Н. А. Иванцова. – Текст : непосредственный // *Всероссийская научная конференция КНИТУ КХТИ «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире»*. – Казань : 2021. С. 189-193.

УДК 60

Игнашкова Д.А., Сергеев Е.Е., Раков Н.О., Авшалумов А.С., Суясов Н.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВА МЕТИЛОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ ПОЛУОСТРОВА ЯМАЛ

Игнашкова Дарья Александровна – студентка 4 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: d.ignashkova@mail.ru.

Сергеев Егор Евгеньевич – студент 4 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

Раков Никита Олегович – студент 2 курса магистратуры факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

Авшалумов Александр Сергеевич – студент 3 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

Суясов Николай Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

*Данная работа посвящена выделению метилотрофных сообществ микроорганизмов из образцов почвы, полученных с районов газодобычи полуострова Ямал. Выделение происходило методом накопительных культур. Также были изучены морфологические свойства культур, входящих в ассоциации, исследована возможность использовать альтернативные источники углерода.*

**Ключевые слова:** бактериальное сообщество, метилотрофные микроорганизмы, полуостров Ямал

## STUDY OF THE COMMUNITY OF METHYLOTROPHIC BACTERIA ISOLATED FROM SOIL SAMPLES OF THE YAMAL PENINSULA

Ignashkova D.A., Sergeev E.E., Rakov N.O., Avshalumov A.S., Suyasov N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*This work is devoted to the isolation of methylotrophic communities of microorganisms from soil samples obtained from the gas production areas of the Yamal Peninsula. The allocation took place by the method of accumulative crops. The morphological properties of the cultures included in the associations were also studied, the possibility of using alternative sources of carbon was investigated.*

**Keywords:** bacterial community, methylotrophic microorganisms, Yamal Peninsula

Одной из актуальных проблем, стоящих перед человечеством, является дефицит кормового белка. Поиск полноценного решения ведётся учёными ещё с 1960-х годов прошлого века и продолжается в наши дни. Помимо того, что само человечество не может получать необходимое количество сбалансированного питания, также страдает сельскохозяйственное производство, так как нехватка кормового белка ведет к ранней смерти животных, снижения количества и качества получаемой с их помощью продукции [1]. В связи с этим актуальным направлением является поиск разнообразных способов устранения угрозы «белкового голодания».

В качестве решения было предложено повысить объём производства растительных белковых кормов [2]. Данный способ заключается в использовании многолетних высокобелковых бобовых культур, а также клевера, рапса, люцерны и других в зависимости от географических особенностей. Однако существуют значительные проблемы осуществления такого пути: необходимы огромные по площади свободные территории, культуры могут произрастать только в определенных климатических зонах, а также огромное влияние оказывает непогода и различные антропогенные факторы. Из этого следует, что решение не является надежным.

В настоящее время активно разрабатывается микробиологический способ получения кормовых добавок, обогащенных белком. Это направление наиболее перспективно благодаря различной вариации подходов, возможности оптимизации

процесса, подбору продуцента и условий для улучшения количественных и качественных показателей продукта [3]. Ещё одним преимуществом такого производства следует отметить надёжность и стабильность, так как исключается влияние погодных условий и сезонности.

Разрабатываются методы максимально безотходного производства. Для культивирования микроорганизмов используют пивную дробину, мелассу и свекловичный жом, которые являются прекрасными источниками углерода, белка, а также необходимых витаминов для развития бактерий. Такое направление повышает качество, полезность и процент утилизации отходов биотехнологического производства. Следует отметить, что одним из важных факторов остаётся стоимость углеродного сырья. Например, получение сухой пивной дробины требует достаточно больших затрат. С целью усовершенствования такого процесса было предложено использование закваски, которая включала консорциум микроорганизмов, способных расщеплять трудноусвояемые углеводы пивной дробины до легкоусвояемых сахаров. Таким образом был получен сбалансированный белково-углеродный корм, который значительно превзошел по параметрам сухую пивную дробину. Такой эффект объясняется увеличением процентного количества белка за счёт роста микрофлоры [4].

Производство белковых компонентов микробиологическими методами заинтересовано в использовании сравнительно дешёвых источников для

получения качественного продукта. Белок, получаемый из биомассы различных микроорганизмов (бактерий, дрожжей и др.), носит общее название «одноклеточный белок». С советских времен его обычно называют БОО (белок одноклеточных организмов) или белково-витаминным концентратом [5]. Следует учесть, что Россия богата запасами нефти и метана, а в связи с условиями санкций вопрос использования природного газа только набирает популярность. Таким образом микроорганизмы, способные использовать одноатомные источники углерода, представляют большой интерес для развития современной биотехнологии.

В качестве сырья для получения БВК обычно используют метан – основной компонент природного и попутного газов залежей нефти. Также его можно обнаружить при разложении твердых бытовых отходов и отходов животноводства [6]. Главной проблемой его использования в биотехнологии является взрывоопасность в смеси с воздухом при определенной концентрации.

В 1970-е годы производство белково-витаминного концентрата с помощью биомассы метанотрофных бактерий, растущих на метане, и кормовых дрожжей, использующих парафины нефтеперерабатывающего производства, было реализовано на Светлоярском биозаводе, которое прекратило существование в 94 из-за экономических проблем [7]. Такие виды БОО получили названия гаприн и паприн соответственно. Типовая схема получения включает несколько стадий: подготовительную, основной ферментации, выделения продукта, а также стандартизации и подготовки товарной формы. Во время подготовительной стадии идёт приготовление и стерилизация питательной среды, включающей соли и все необходимые макро- и микроэлементы, подготовка субстрата и посевного материала, а именно культивирование продуцента в достаточном количестве для засева в ферментер. В качестве источника азота используют раствор аммиака, который к тому же поддерживает определенную кислотность среды. Газ подаётся либо в виде смеси основного источника углерода (метана) и источника кислорода (воздуха или чистого кислорода), либо каждый газ подают раздельно. Преимущество первого способа заключается в снижении вероятности получения взрывоопасной концентрации газов, однако его осуществление намного сложнее второго способа. Процесс всегда проводят в избыточном количестве метана. Перед подачей газы также очищают от механических примесей и влаги, стерилизуют и сжимают, так как они подаются в ферментер под давлением. Стадия основной ферментации идёт непрерывно с подводом газов и минеральной среды и постоянным поддержанием значения pH. Избыток культуральной жидкости и выходящие газы отводят.

Несмотря на преимущества использования технического метана и отходов переработки нефти, существуют существенные сложности.

Микроорганизмы не способны усваивать метан полностью, из-за чего для лучшего усвоения субстрата часть неиспользованного метана отправляют на рецикл. Это создаёт трудности в планировке технологического производства. Недостатки паприна в основном связаны с остаточными парафинами в клетках и газоздушными выбросами, что привело к сокращению его производства. Для решения этих проблем на вышеупомянутом Светлоярском биозаводе был рассмотрен вариант получения биомассы микроорганизмов, способных усваивать метанол.

Метиловый спирт получают из нефти, угля и древесины, а также из синтез-газа и попутного газа, сжигаемого при нефтедобыче. В наши дни налажена переработка атмосферного углекислого газа с целью снижения парникового эффекта и получения полезного сырья для промышленности. Например, процесс получения метанола основан на взаимодействии углекислого газа с водородом с помощью цинк-хромового катализатора. Он постоянно совершенствуется, так как разрабатываются новые селективные катализаторы [8]. Общее количество производимого метанола в мире растёт с каждым годом и сейчас достигает около 50 млн тонн в год [6], что позволяет всегда получать его в необходимом количестве.

В настоящее время на кафедре биотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева были проведены исследования образцов почв, полученных с полуострова Ямал, на наличие метилотрофных бактерий, а также их спутников. Цель работы заключается в получении новых штаммов, которые можно в дальнейшем использовать для получения биомассы с высокими показателями концентрации белка. Рассмотрена возможность сопутствующих микроорганизмов усваивать альтернативные виды субстрата, включающие в состав более одного атома углерода.

Метилотрофы широко распространены в природе. В настоящее время известно более 50 родов метан- и метанолюкисляющих бактерий, а также несколько родов метилотрофных дрожжей [6]. Их можно встретить как в почвах, так и в водоёмах, в которых образуются одноуглеродные соединения. Также в ряде исследований было доказано их нахождение в гниющих растительных остатках, рубце жвачных парнокопытных, сточных водах и водах с рисовых полей.

На полуострове Ямал сосредоточено большое количество месторождений природного газа. Так как газ способен диффундировать в почву и окисляться микроорганизмами, это делает район Ямала привлекательным местом для поиска ещё неизвестных штаммов метан- и метилокисляющих микроорганизмов. На микробный состав почвы влияет и антропогенный фактор, заключающийся в загрязнении тяжелыми металлами и нефтепродуктами.

Обычно чистые культуры микроорганизмов практически не встречаются. Большинство бактерий образуют сообщества, состоящих из основного штамма-продуцента, а также бактерий – спутников. Также бактериальные консорциумы возможно получать искусственным путем в условиях лаборатории. Природные смешанные культуры являются наиболее эффективными для промышленного производства, что было подтверждено многими экспериментами. Они широко применяются при очистке сточных вод, получении биогаза, биоремедиации почв и в традиционных методах пищевой промышленности. Уникальность таких сообществ заключается в совместном симбиозе, обычно микроорганизмы – спутники используют для поддержания жизнедеятельности продукты метаболизма основного штамма. Этот фактор способствует авторегулированию в смешанной культуре, повышая тем самым качества и сохранность от заражения, степень усвоения субстрата и показателя удельной скорости роста. Следует добавить, что в смешанных культурах возрастает степень утилизации субстрата, тем самым давая возможность использовать неочищенный субстрат. Например, при использовании метилотрофного консорциума, можно добавлять в среду технический метанол, содержащий примеси других спиртов. Такой способ существенно сокращает расходы на очистку субстрата.

Окисление метанола бактериями происходит под действием фермента метанолдегидрогеназы при помощи кофермента феназинметасульфата. Дальнейшее окисление формальдегида до  $\text{CO}_2$  может происходить сериновым или рибулозомонофосфатным путями. Последний считается наиболее эффективным с точки зрения экономии энергии, что делает его более предпочтительным в производстве одноклеточного белка.

Выделение бактериального сообщества осуществлялось последовательными пересевами с целью отсеивания посторонней микрофлоры. В качестве источника углерода в минеральную среду вносили технический метанол в концентрации 1%. Наблюдения проводились при различных температурах. Кислотность поддерживали в диапазоне 5,0–6,5 ед. В результате было получено 4 бактериальных сообщества. В них встречаются схожие по морфологии колоний, которые были описаны и исследованы на возможность окисления иных источников углерода. В качестве субстратов были использованы глюкоза, метанол, этанол, изопропиловый спирт и н-бутанол. Высевы производились на чашки Петри с концентрацией исследуемого спирта 1 %. Данные исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика микробных сообществ.

| Микробный изолят | Макроморфология  | Форма клеток | Взаимное расположение              | Способность усваивать |        |             |           |         |
|------------------|--|--------------|------------------------------------|-----------------------|--------|-------------|-----------|---------|
|                  |  |              |                                    | Метанол               | Этанол | Изопропанол | н-бутанол | Глюкоза |
| Сообщество 1     |  |              |                                    |                       |        |             |           |         |
| 1                | Розовые, гладкие края, выпуклый профиль, гладкая поверхность, форма колоний круглая  | палочки      | одиночные, иногда образуют цепочки | +                     | -      | -           | -         | -       |
| 2                | Бежевые, гладкие края, выпуклый профиль, поверхность гладкая                         | кокки        | диплококки                         | +                     | -      | -           | -         | +       |
| 3                | Жёлтые, гладкие края, выпуклый профиль, глянцевая поверхность, форма колоний круглая | палочки      | образуют цепочки                   | +                     | +      | +           | +         | +       |
| Сообщество 2     |  |              |                                    |                       |        |             |           |         |
| 1                | Розовые, гладкие края, выпуклый профиль, гладкая поверхность, форма колоний круглая  | палочки      | одиночные, иногда образуют цепочки | +                     | -      | -           | -         | -       |
| 2                | Бежевые, гладкие края, выпуклый профиль, поверхность гладкая                         | кокки        | диплококки                         | +                     | -      | -           | -         | +       |
| 3                | Жёлтые, гладкие края, выпуклый профиль, глянцевая поверхность, форма колоний круглая | палочки      | образуют цепочки                   | +                     | +      | +           | +         | +       |
| 4                | Белые, гладкие края, круглая форма колоний, выпуклый профиль, глянцевые              | палочки      | одиночные, иногда образуют цепочки | -                     | +      | -           | +         | +       |
| 5                | Бело – желтые, гладкие края, плосковыпуклый профиль, матовые                         | палочки      | одиночные                          | +                     | +      | +           | +         | +       |
| 7                | Бежево – прозрачные, профиль с вдавлением в центре, морщинистая поверхность          | палочки      | одиночные                          | +                     | +      | +           | +         | +       |

Штаммы неспособные расти ни на каком источнике углерода, кроме метанола, являются основными продуцентами. Также есть культуры, которые встречаются в двух сообществах, что говорит о их возможности быть основными спутниками. При этом следует отметить о том, что один штамм не способен расти на метаноле. Этот факт позволяет предположить, что для поддержания своей жизнедеятельности он использует продукты метаболизма основного штамма – продуцента.

Таким образом в ходе эксперимента были получены смешанные культуры бактерий из природного источника. Наиболее интересными из них стали 2 сообщества с лучшими показателями роста. В первом были обнаружены облигатный штамм метиловых бактерий и два факультативных спутника, содержание общего азота составило 63,7 %. Второе сообщество помимо облигатного штамма включало ещё пять спутников, содержание азота в биомассе составило 62,3 %.

#### Список литературы

1. Гордин А. А. Производство кормового белка – стратегическая цель по импортозамещению / А. А. Гордин, А. В. Нечукин // Экономика и управление: проблемы, решения. – 2015. – С. 61-63

2. Дуборезов, В. М. Пути решения белковой проблемы в молочном животноводстве / В. М. Дуборезов, И. О. Кирнос, Н. И. Васильев //

Молочная промышленность. – 2011. – №6. – С. 70-71.

3. Vasey, R.B. Single-cell protein / R.B. Vasey, K. A. Powell // *Biotechnology and genetic engineering reviews*. – 1984. – Т. 2 – С. 285-311.

4. Леснов, А. П. Современные биотехнологии переработки пивной дробины в высокобелковые экологически безопасные корма / А. П. Леснов, С. И. Никитин, А. Н. Лазаревич // *Мелиорация и рекультивация, экология*. – 2011. – №4. – С. 26-30.

5. Загоскина, Н. В. Биотехнология: теория и практика / Н. В. Загоскина, Л. В. Назаренко, Е. А. Калашникова, Е. А. Живухина. – Москва: Оникс, 2009. – 505 с.

6. Троценко, Ю.А. Аэробные метилотрофы – перспективные объекты современной биотехнологии / Ю. А. Троценко, М. Л. Торгонская // *Journal of Siberian Federal University*. – 2012. – С. 243-279.

7. Раздел Микробиологическая промышленность Строители России XX - XXI вв. Химический комплекс / В. А. Быков, А. А. Винаров, Н. б. Градова, Ю. В. Ковальский. // *Мастер Москва*, 2008

8. Кемалов Р.А., Кемалов А. Ф. Технологии получения и применения метанола – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 167 с.

9. Mosin O. Evolution, metabolism and biotechnological usage of Methylophilic microorganisms / O. Mosin, I. Ignatov // *European Journal of Molecular Biotechnology*. – 2014. – №3. – С. 131-148.

УДК 544.526.2

Каратаева П.Р., Иванцова Н.А.

## ФОТООКИСЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Каратаева Полина Руслановна – магистр 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; pkarataeva@gmail.com.

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено влияние усовершенствованных окислительных методов (Advanced Oxidation Processes) на очистку фенолсодержащих вод. Применялась технология УФ-излучения, а также комбинация излучения с пероксидом водорода ( $H_2O_2$ ) и пероксодисульфатом калия ( $K_2S_2O_8$ ). Была выявлена экспоненциальная зависимость степени очистки модельных растворов от времени воздействия УФ-излучения, а также от концентрации окислителей - пероксида водорода и пероксодисульфата калия. Наиболее эффективным оказался комбинированный метод УФ-излучения и окислителей (степень очистки более 99,9 %). При увеличении концентрации пероксодисульфата калия в модельном растворе можно достигнуть аналогичной степени деструкции фенола более 99,9 %.*

*Ключевые слова: УФ-излучение, фотоокисление, двухатомные фенолы, пирокатехин, пероксид водорода, пероксодисульфат калия.*

## PHOTOOXIDATION OF PYROCATECHOL IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE AND POTASSIUM PEROXODISULFATE

Karataeva P.R., Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the influence of advanced oxidation methods (Advanced Oxidation Processes) on the purification of phenol-containing waters. UV radiation technology was used, as well as a combination of radiation with hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and potassium peroxodisulfate ( $K_2S_2O_8$ ). An exponential dependence of the degree of purification of model solutions on the time of exposure to UV radiation, as well as on the concentration of oxidants - hydrogen peroxide and potassium peroxodisulfate, was revealed. The combined method of UV radiation and oxidizing agents proved to be the most effective (the degree of purification was more than 99.9 %). A similar degree of phenol destruction of more than 99.9 % can be achieved with an increase in the concentration of potassium persulfate in the model solution.*

*Key words: UV radiation, photooxidation, benzenediols, catechol, hydrogen peroxide, potassium peroxodisulphate.*

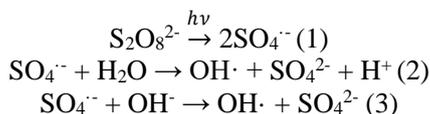
### Введение

Активное распространение органических соединений, в частности, фенолов в окружающей среде является крайне серьезной проблемой последних десятилетий. Фенольные соединения имеют тенденцию оставаться устойчивыми в окружающей среде в течение длительного периода времени, биоаккумулироваться и оказывать токсическое воздействие на людей и животных. Появление фенольных соединений в природных водах является следствием антропогенной деятельности, а также образованием в природных условиях (разложение мертвых растений и животных, а также синтез микроорганизмами и растениями в водной среде). Антропогенным источником загрязнения воды фенольными соединениями является промышленная, бытовая, сельскохозяйственная и другие виды деятельности [1].

Сброс недостаточно очищенных фенольных сточных вод может привести к серьезному риску для здоровья населения и водных экосистем. Из-за присутствия токсичных фенольных соединений эффективная очистка фенольных сточных вод с помощью обычных биологических процессов является довольно сложной задачей.

Среди многих методов очистки, доступных для обработки токсичных и устойчивых к биодegradации органических загрязняющих веществ, весьма перспективным методом является усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), разрушение соединений происходит за счет образующихся гидроксильных радикалов ( $OH\cdot$ ) [2].

За последнее десятилетие комбинированные окислительные процессы на основе сульфатных анион-радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  (SR-AOPs – sulfate radical advanced oxidation processes) получили интенсивное развитие и рассматриваются как одни из наиболее эффективных для очистки природных и сточных вод. Как известно, в этих процессах в качестве окислителей используются пероксосульфосоединения, в основном это пероксомоносульфаты ( $HSO_5^-$ ) и персульфаты ( $S_2O_8^{2-}$ ). При их активации различными методами (ультрафиолетовым (УФ) излучением, ультразвуком, ионами переходных металлов или термически) в водном растворе генерируются  $SO_4^{\cdot-}$  и гидроксильные ( $OH\cdot$ ) радикалы (1-3) [3].



По сравнению с другими методами, использование усовершенствованных и фотоактивированных окислительных процессов в очистке сточных вод от органических загрязнителей в настоящее время признано одним из наиболее инновационных и перспективных методов защиты окружающей среды. А активные свободные радикалы, образующиеся в результате фотокаталитической реакции, могут разлагать органические загрязнители на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые не вызывают вторичного загрязнения.

Целью данной работы оценка эффективности усовершенствованных окислительных процессов на очистку модельных растворов от двухатомного фенола (пирокатехина), нахождение оптимальной концентрации окислителей – пероксида водорода и пероксодисульфата калия, а также времени воздействия УФ-излучения, требуемое на полную деструкцию пирокатехина.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран модельный раствор пирокатехина с концентрацией 10 мг/л. Для количественного определения содержания его в пробе использовали фотометрический метод с образованием окрашенного соединения с 4-аминоантипирином в присутствии персульфата аммония при  $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$  [4]. Концентрация пероксида водорода варьировалась в диапазоне от 0,0012 до 0,006 моль/л. Время ( $\tau$ , с) УФ-излучения – от 47 до 118 с.

Исследования по окислительной деструкции пирокатехина проводили на УФ-излучателе проточного типа с горизонтальным змеевиковым реактором, представленным на рисунке 1. Схема установки представлена на рис. 1.

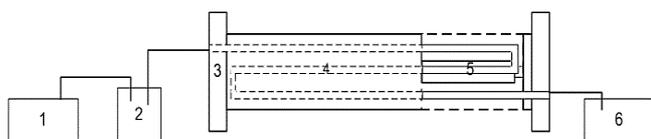


Рис. 1. Схема установки со змеевиковым горизонтальным реактором: 1 - исходная емкость, 2 - насос, 3 - корпус, 4 - кварцевый змеевик, 5 - эксимерная лампа ДРБ-8, 6 - приемник

### Экспериментальные данные

Исходя из полученных экспериментальных данных, показанных на рисунке 2, было определено, что окислительная деструкция фенольного соединения в модельном растворе в процессе воздействия УФ-излучения экспоненциально возрастает с увеличением времени экспозиции. Максимальная степень очистки от пирокатехина около 32 %.

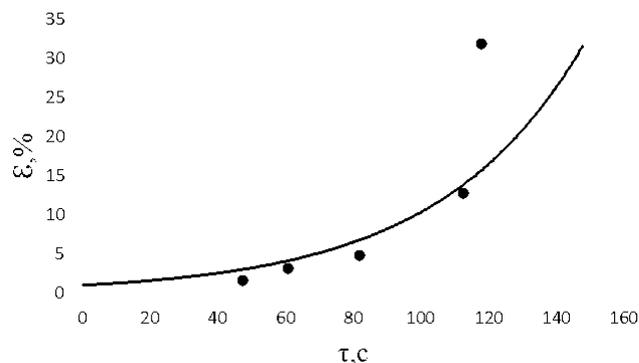
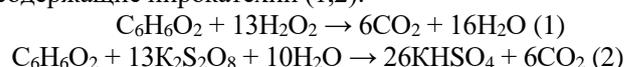


Рис. 2. Зависимость эффективности окислительной деструкции от времени воздействия УФ-излучения

Уравнения реакций, протекающие при воздействии окислителей на модельные растворы, содержащие пирокатехин (1,2):



Использование комбинации УФ-излучения и окислителя (пероксида водорода) значительно повышает эффективность процесса деструкции пирокатехина даже при наименьшем времени воздействия (рис. 3). Оптимальная концентрация пероксида водорода, при которой степень деструкции пирокатехина достигает больше 99 %, равна 0,006 моль/л. Благодаря введению окислителя количество гидроксильных радикалов увеличивается, что дает более эффективную очистку модельного раствора в сравнении с использованием только технологии ультрафиолетового излучения (в 3 раза эффективнее).

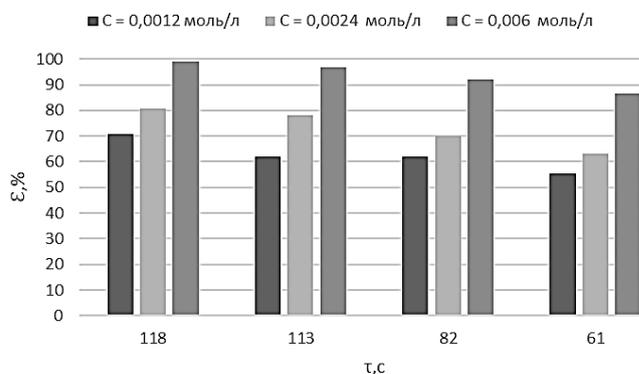


Рис. 3. Зависимость эффективности окислительной деструкции от времени воздействия УФ-излучения при концентрации пероксида водорода от 0,0012 до 0,006 моль/л

Экспериментальные данные (Таблица 1) были получены при сравнении двух окислителей с варьированием концентрации, но при одинаковой производительности насоса (время воздействия УФ-излучения 82 с). Согласно данным, фотоокисление водных растворов двухатомного фенола достигает наибольшей эффективности в комбинации УФ-излучения и окислителей при стехиометрическом соотношении 1:5 (99,99%).

Табл. 1. Экспериментальные данные фотоокисления пирокатехина

|                                    | УФ-излучение | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
|------------------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| Концентрация окислителей (ммоль/л) | –            | 1,2                           | 2,4                           | 6,0                           | 1,2  | 2,1  | 4,4  |
| Стехиометрическое соотношение      | –            | 1:1                           | 1:2                           | 1:5                           | 1:1  | 1:2  | 1:5  |
| Эффективность фотоокисления (%)    | 13,66        | 75,59                         | 97,45                         | 99,99                         | 73,77  | 85,16  | 99,99  |

### Заключение

Установлено влияние УФ-излучение на деструкцию двухатомного фенола (пирокатехина), однако использование только данной технологии не является крайне эффективной (не более 32% при максимальном времени воздействия), требуется введение окислителей, способствующий образованию дополнительных гидроксильных радикалов. Использование комбинации УФ-излучения и окислителей позволяет достигнуть степени очистки выше 99,99 %. Оптимальное время воздействия УФ-излучения 113-118 с. Использование пероксодисульфата калия в сравнении с пероксидом водорода также способствует достижению высоких показателей, что позволяет считать данный окислитель более безопасным, экономически выгодным и альтернативным пероксиду водорода.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о перспективности применения усовершенствованных окислительных процессов для очистки фенолсодержащих вод.

### Список литературы

1. Anku W. W. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods / W.W. Anku, M. Mamo, P. Govender. – UK: INTECH, 2017. – 443 p.
2. Mao, X. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation / X. Mao, L. Wei, S. Hong, H. Zhu, A. Lin, F. Gan // Journal of environmental sciences. – 2008. – № 20(11). – 1386–1391 p.
3. Попова С. А., Матафонова Г. Г., Батоев В. Б. Сонофотохимическое окисление органических поллютантов в водных растворах с применением персульфата. / С. А. Попова, Г. Г. Матафонова, В. Б. Батоев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63 (10). – 105-109 с.
4. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.

УДК 546.82; 549.64

Любушкин Т.Г., Носова Т.И., Григорьев Е.А., Кузин Е.Н.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА И КРАСНОГО ШЛАМА

Любушкин Тимофей Геннадьевич – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии, e-mail: timlub2000@gmail.com

Носова Татьяна Игоревна – магистрант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Григорьев Евгений Александрович – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Кузин Евгений Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В рамках проделанной работы проведена оценка возможности получения структуры псевдобрукита ( $Fe_2TiO_5$ ) при спекании кварц-лейкоксенового концентрата с железосодержащим отходом производства алюминия и его соединений – красным шламом. Доказано, что пирометаллургическая обработка приводит к образованию фазы псевдобрукита. Получены данные по эффективности извлечения соединений титана в процессе гидromеталлургической обработки синтетического псевдобрукита серной кислотой*

*Ключевые слова: кварц-лейкоксен, красный шлам, пиро- и гидromеталлургия*

## ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF JOINT PROCESSING OF QUARTZ-LEUCOXENE CONCENTRATE AND RED SLUDGE

Lyubushkin T.G., Nosova T.I., Grigorev E.A., Kuzin E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*As part of the work done, an assessment was made of the possibility of obtaining the structure of pseudobrookite ( $Fe_2TiO_5$ ) during sintering of quartz-leucoxene concentrate with iron-containing waste from the production of aluminum and its compounds - red mud. It has been proven that pyrometallurgical treatment leads to the formation of a pseudobrookite phase. Data on the efficiency of extracting titanium compounds in the process of hydrometallurgical treatment of synthetic pseudobrookite with sulfuric acid have been obtained.*

*Keywords: quartz-leucoxene, red sludge, pyro- and hydrometallurgical*

### Введение

В современном мире наблюдается значительная потребность в титане и его соединениях. Данная тенденция обусловлена в первую очередь уникальными свойствами этих продуктов. Среди основных титановых продуктов можно выделить сплавы, металлический титан и диоксид титана ( $TiO_2$ ). Сплавы титана характеризуются жаростойкостью, легкостью, механической прочностью и устойчивостью к коррозии [1, 2]. Диоксид титана применяется в химической технологии, пищевой промышленности, для изготовления фотоэлементов солнечных панелей, фотокатализаторов, пигментов (более 90% всего мирового производства) и многих других крупнотоннажных продуктов [3].

В России сконцентрировано около 15% мировых запасов титанового сырья [4]. Не смотря на столь значительный потенциал, отрасль добычи титанового сырья и производства титановых концентратов практически не развита и нужды соответствующей промышленности обеспечиваются импортным сырьем. Причинами данной проблемы являются преобладание коренных месторождений (97%) над россыпными и несоответствие Российских титаносодержащих минералов со стороны типовых процессов их переработки.

Крупнейшее в России месторождение титана – Ярегское в республике Коми (48% запасов страны) [4]. Основным титаносодержащим минералом данного

месторождения является кварц-лейкоксен, состоящий преимущественно из оксида титана (в модификации рутила) и оксида кремния. Данные оксида в минерале находятся в состоянии взаимного прорастания. Структура и природа кварц-лейкоксена становится причиной, по которой он не может быть переработан по традиционной сернокислотной технологии. Применение процесса селективного хлорирования позволяет с высокой эффективностью извлекать соединения титана, однако перерасход газообразного хлора на пустую кремниевую составляющую дает существенный вклад в себестоимость титанового продукта, делая его не конкурентоспособным на рынке.

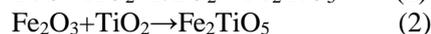
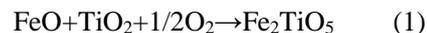
Кварц-лейкоксеновый концентрат считается перспективным сырьевым источником титана и вопрос разработки экономически целесообразной технологии его переработки становится темой множества научных работ, а значит данная тема является актуальной.

В более ранних исследованиях [5] авторами предлагалась концепт-технология комплексной пиро- и гидromеталлургической переработки кварц-лейкоксена, суть которой заключалась в предварительном спекании кварц-лейкоксена с оксидами железа с образованием химически активной фазы синтетического псевдобрукита ( $Fe_2TiO_5$ ) и его последующим сернокислотным выщелачиванием.

Целью данной работы являлась оценка возможности применения в качестве железосодержащей добавки крупнотоннажного отхода производства алюминия по методу Байера - красного шлама.

#### Материалы и методы исследования

В рамках предыдущих исследований [5] было доказано, что спекание кварц-лейкоксового концентрата с оксидами железа (II) и (III) в стехиометрическом соотношении на протяжении 4 часов при 1450 °С (FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно) приводит к образованию фазы псевдобрукита по реакциям (1) и (2) [5]. Степень последующего сернокислотного извлечения титана достигла ≈90%.



В качестве железосодержащей добавки для пирометаллургической активации кварц-лейкоксового концентрата был использован красный шлам, образующийся в результате переработки бокситовых руд Североуральского месторождения «Красная шапочка». Данный отход подлежит размещению на временное хранение на шлакоотвале предприятия ввиду отсутствия комплексной технологии его переработки. Состав используемого в экспериментах красного шлама приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав красного шлама

| Компонент     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MgO  | MnO  | Na <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    | Sc    |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------|------|-------------------|-------------------------------|------|-------|
| Содержание, % | 36,9                           | 11,8                           | 8,71             | 23,8 | 3,54             | 1,01 | 0,95 | 0,27              | 0,42                          | 0,14 | 0,008 |

Полученный продукт пирометаллургической переработки кварц-лейкоксового концентрата подвергали гидрOMETаллургической обработке, суть которой заключалась в извлечении титана из продукта спекания в раствор выщелачиванием серной кислотой. Процесс проводился при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:12 и концентрации серной кислоты 70% масс. Химизм сернокислотного выщелачивания описывается реакцией 3.



Измерение концентрации титана в жидкой фазе осуществляли фотометрическим методом с применением пероксида водорода (ГОСТ 25702.14-83).

#### Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования была проведена пирометаллургическая обработка кварц-лейкоксового концентрата путем его спекания с красным шламом. Спекание проводилось по методу, использованному для синтеза псевдобрукита (температура 1450 °С, время процесса 4 часа, стехиометрическое соотношение компонентов по

реакции (2)). Данные о фазовом составе продуктов пирометаллургической переработки представлены на дифрактограмме рис. 1.

Из приведенной на рис.1 рентгенограммы видно, что, при замене железосодержащего агента на красный шлам, основным продуктом пирометаллургической переработки по-прежнему является синтетический псевдобрукит.

Наличие множества менее ярких пиков (не охарактеризованных на дифрактограмме) обусловлено преобразованиями диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), а также образованием титанатов примесных металлов, содержащихся в красном шламе (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> и др.).

Для оценки возможности применения красного шлама в процессе переработки кварц-лейкоксового концентрата были проведены эксперименты по оценке эффективности выщелачивания соединений титана при определённых для псевдобрукита, полученного из кварц-лейкоксового концентрата и чистых оксидов железа условиях: Т:Ж=1:12, концентрация серной кислоты 70%, при температуре кипения растворов.

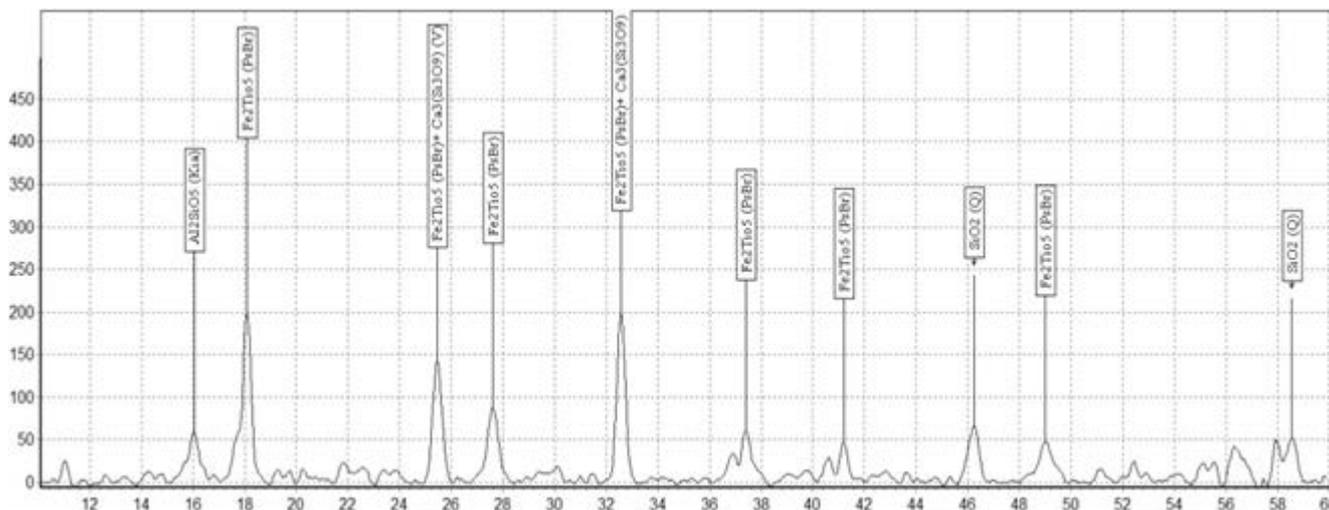


Рис.1. Фазовый состав продукта спекания кварц-лейкоксового концентрата и красного шлама

При указанных условиях сернокислотное выщелачивание синтетического псевдобрукита происходило с степенью извлечения титана более 90%, а процесс характеризовался стабильностью и высокой скоростью выхода на максимальную концентрацию титана в выщелачивающем растворе. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике рис. 2.

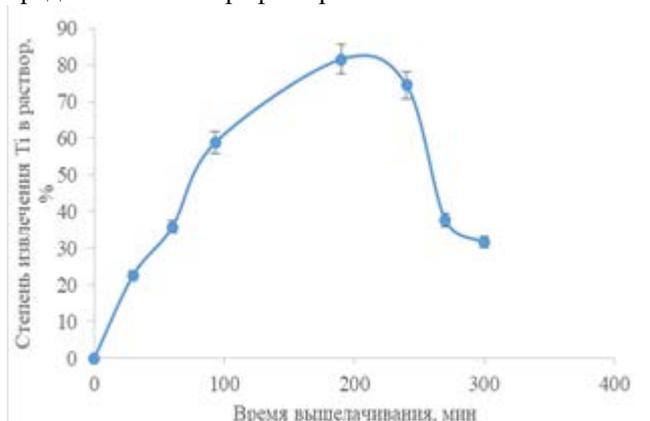


Рис. 2 Степень извлечения титана из продукта спекания в раствор в ходе сернокислотного выщелачивания

Анализируя данные рис. 2, можно сделать вывод, что образцы синтетического псевдобрукита, полученные при спекании кварц-лейкоксового концентрата с красным шламом, характеризуются меньшей стабильностью и степенью перехода титана в раствор, чем для более ранних образцов псевдобрукита, для синтеза которых применялись чистые оксиды железа. Снижение выхода титана при гидрометаллургической переработке и меньшая стабильность полученных образцов могут быть объяснены наличием множества субпродуктов в составе красного шлама, которые вступают во взаимодействие с диоксидом титана с образованием титанатов ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{MgTiO}_3$  и др.).

Вероятно, данные титанаты обладают меньшим сродством к серной кислоте, чем псевдобрукит, что негативно сказывается на эффективности и стабильности процесса гидрометаллургической переработки. Снижение эффективности гидрометаллургической обработки после прохождения пика вызвано протеканием процессов термогидролиза, с образованием орто- и метатитановых кислот, выпадающих в осадок.

#### Заключение

Меньшие эффективность и стабильность образцов спекания кварц-лейкоксового и красного

шлама делают его менее предпочтительным в вопросе переработки кварц-лейкоксового. Тем не менее предлагаемая технология потенциально позволит перерабатывать совместно два отхода, накопление которых является серьезной экологической проблемой. Также стоит отметить, что получаемый псевдобрукит может быть использован для производства комплексных титаносодержащих коагулянтов, характеризующихся высокой эффективностью [6]. Одновременное присутствие в жидкой фазе соединений железа, алюминия и титана позволяет выдвинуть предположение о большей коагулирующей способности получаемых растворов. Эффективность использования растворов в качестве коагулянтов будет рассмотрена в рамках последующих исследований.

#### Список литературы

1. Польшкин И. С., Егорова Ю. Б., Давыденко Л. В. Статистическая оценка свойств титановых сплавов // Технология легких сплавов. – 2015. – № 1. – С. 27-36.
2. Илларионов, А. Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие / А. Г. Илларионов, А. А. Попов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. – 2014 – 137 с.
3. Wu X. Applications of Titanium Dioxide Materials: [Электронный ресурс] // Официальный сайт издательства IntechOpen. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/77676> (Дата обращения: 16.05.2022).
4. Государственный доклад «О Состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 г.» // Министерство природных ресурсов и экологии РФ. – М. – 2020 г. – 494 с.
5. Кузин, Е. Н. Комплексная пиро- и гидрометаллургическая технология переработки кварц-лейкоксового концентрата / Е. Н. Кузин, Т. И. Носова, Т. Г. Любушкин // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 14(249). – С. 50-52.
6. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титаносодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62. – Вып. 10 – С. 140-146.

УДК 504.064.45

Малистина А.Л., Еремина Е.А., Ермоленко Б.В.

## НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Малистина Анастасия Леонидовна – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии.  
Еремина Елена Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии  
Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены схемы производства полимерных материалов, а также вариант циклического производства полимеров; обоснована важность использования полимерных отходов как вторичного сырья; проанализирован опыт зарубежных стран в области обращения с отходами.*

*Ключевые слова: полимеры, полимерные отходы, твердые коммунальные отходы, пластик, пластмассы, отходы, полиэтилен, полиэтилентерефталат, утилизация, переработка, обработка*

### ANALYSIS OF THE USE OF POLYMER WASTE AS SECONDARY RAW MATERIALS

Malistina A.L., Eremina E.A., Ermolenko B.V.

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the schemes of polymer materials production, a variant of cyclic polymer production; the importance of using polymer waste as a secondary raw material is substantiated; the experience of foreign countries in the field of waste management is analyzed.*

*Keywords: polymers, polymer waste, solid municipal waste, plastic, plastics, waste, polyethylene, polyethylene terephthalate, recycling, recycling, processing*

#### **Проблема обращения с полимерными отходами.**

Полимеры – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. В промышленности они являются основой пластмасс, химических волокон, резины, лакокрасочных материалов, клеев и др. В современном мире лидерами по производству стали синтетические полимеры, получить которые можно из простых соединений в лабораторных и промышленных условиях в большом объеме. Легкость обработки, возможность принимать различные формы (как твердые, так и пластичные), относительная дешевизна являются основными причинами, по которым человечество со временем стало применять полимерные материалы все в больших количествах. Однако, многие из нас используют полимерные материалы каждый день, даже не задумываясь о том, каким образом были созданы те или иные предметы, количество которых вокруг нас чрезвычайно велико: пакеты, бутылки, корпуса техники, предметы быта, окна и др. [1].

Основными ресурсами для получения полимерных материалов являются природный газ, уголь и нефть. От общего количества добытой нефти и газа примерно 4% расходуется в качестве сырья для производства пластмасс, и около 3-4% потребляют в их производстве для обеспечения энергией [2]. Сырьевая составляющая в себестоимости производства полимеров близка к 70-80%. Если учесть, что, например, такие продукты, как пакеты и бутылки, люди используют ежедневно, относясь к ним как к предметам одноразовым, можно представить, какое количество полимерных

отходов образуется и сколько невозобновляемых ресурсов необходимо израсходовать, чтобы изготовить новые изделия такого вида, срок жизни которых будет также короток.

#### **Анализ организации обращения с отходами в России и за рубежом.**

На текущий момент на территории России ежегодно образуется примерно 55–60 млн тонн твердых коммунальных отходов (ТКО). Более 90% из них направляются на мусорные полигоны и несанкционированные свалки. Доля полимерных отходов от общего числа ТКО варьируется в пределах 6-13% в зависимости от региона страны. То есть примерно 7 млн тонн потенциального ресурса просто захоранивается, а не вводится в циклическое производство [3].

Результаты анализа опыта обращения с отходами в экономически развитых странах, например, Японии и Швейцарии, указывают на их преимущественное энергетическое использование и переработку с получением новой продукции. Политика этих стран в области защиты окружающей среды и ресурсосбережения направлена на минимизацию образования и размещения отходов. В России в настоящее время преобладает размещение отходов. Захоронение – наиболее нерациональный способ обращения с ТКО. Оно исключает использование полезных свойств отходов и наносит серьезный вред окружающей среде. Мусоросжигание позволяет произвести тепло и электроэнергию, однако, исключает их участие в рециклинге. Переработка же реализует потенциал отходов в полной мере. Она предусматривает повторное

применение отходов, в том числе по их прямому назначению (рециклинг), возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерацию), извлечение полезных компонентов для их повторного применения (регенерацию).

Переработка позволяет получить новые продукты, и предотвращает размещение отходов на полигонах, а, следовательно, исключает отторжение земель и загрязнение окружающей среды в процессе захоронения ТКО. Также замещение отходами исходного сырья при производстве продукции исключает стадии получения исходного сырья, включая операции, связанные с подготовкой, переработкой, транспортировкой нефти, что приводит к сбережению сырьевых, энергетических и финансовых ресурсов. Кроме того, исключаются перечисленные выше затраты и негативное воздействие на окружающую среду не только на самих стадиях получения полимера, а также на стадиях получения тепло и электроэнергии для операций, связанных с затратами энергии.

Преобладание того или иного направления обращения с отходами, в том числе полимерными, обусловлено стратегией государства в рассматриваемой сфере (рис. 1), и, несомненно, при ее формировании должен учитываться положительный опыт зарубежных стран.



Рис. 1. Обращение с отходами

К примеру, Япония отдает предпочтение мусоросжиганию, и порядка 69 % всех ТКО перерабатывается именно таким методом, так как это позволяет получить большое количество электроэнергии, в которой страна нуждается. Система утилизации с получением сырья имеет место быть, но не является приоритетной. Лишь 18

% полимерных отходов перерабатывается внутри страны, остальное либо сжигается, либо вывозится в другие страны Юго-Восточной Азии. Процент захоронения отходов составляет всего 12 %.

Швейцария избрала путь обращения с отходами, в котором главенствующую роль занимает утилизация с получением вторичного сырья, порядка 52% отходов перерабатываются. Среди стран Европы, где средний показатель по переработке от общего количества ТКО равен примерно 20-25%, Швейцария занимает лидирующую позицию. Стратегия Швейцарии в области обращения с отходами состоит в следующем: все, что нельзя переработать, необходимо сжечь. При этом уровень захоронения минимальный и близок к 1%.

Организация обращения с отходами в России сильно отличается и от Японии, и от Швейцарии. Большая часть отходов захоранивается на полигонах. Перерабатывается с получением сырья порядка 7%, сжиганию с получением энергии и тепла подвергается лишь 3% ТКО [4, 5]. Нерациональное использование их ресурсного потенциала и имеющие место серьезные экологические проблемы приводят к необходимости реформирования этой отрасли в направлении энергетической и товарной утилизации отходов. Во-первых, это позволит снизить количество отходов, идущих на захоронение, что уменьшит негативное воздействие, оказываемое ими на окружающую среду. Во-вторых, будет создана сфера производства продукции, ориентированная на уменьшение потребления невозобновляемых сырьевых ресурсов.

**Возможные направления утилизации полимерных отходов.**

Система обращения с ТКО с применением их в качестве вторичного сырья и введением в производственный цикл подходит для полимерных отходов. Полимерные отходы относительно легко поддаются переработке, поэтому из них можно получить большое количество самой разнообразной продукции. На рисунке 2 показаны примеры направлений утилизации отходов из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), удельный вес которого в общей массе полимерных отходов равен 25 %.

| Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)  |  |  |
|--|--|--|
| <b>Упаковка:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Бутылки</li> <li>▪ Упаковка для пищевых продуктов</li> <li>▪ Упаковка косметических средств</li> <li>▪ Упаковочные лотки</li> <li>▪ Блистерная упаковка</li> </ul> | <b>Предметы быта:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Магнитные носители для аудио-/видеоинформации</li> <li>▪ Составные части бытовой техники</li> </ul>                 | <b>Медицина:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Шовный материал</li> <li>▪ Эндопротезы</li> <li>▪ Клапаны сердца и сосудов</li> </ul>  |
| <b>Текстильная промышленность:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Нити</li> <li>▪ Волокна</li> </ul>   | <b>Другое:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Прозрачные листы в сельском хозяйстве и строительной сфере</li> <li>▪ В качестве электроизоляционного материала</li> </ul> | <b>Машиностроение:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Армирование автомобильных шин;</li> <li>▪ Транспортные ленты</li> <li>▪ Шланги высокого давления</li> <li>▪ Материала вкладышей подшипников</li> </ul> |

Рис. 2. Возможные направления утилизации ПЭТФ

Говоря о повторном применении полимеров, важным будет упомянуть, что чистота полимерного материала и некоторые его химические и физические свойства напрямую будут зависеть от того, первичный это полимер или вторичный. Первичные гранулы обладают явной идентичностью, и поэтому превосходят вторичные по некоторым свойствам, а также обладают более четкой молекулярной структурой. При производстве гранул из полимера обеспечивается сохранность защитного слоя, благодаря чему создается необходимая плотность и стерильность материала. Так, например, для изготовления изделий медицинского, фармацевтического и пищевого назначения применяются только первичные гранулы. Их производство требует наличия высоких технологий, значительных капитальных вложений и текущих затрат, а для достижения приемлемых показателей эффективности должно быть достаточно крупным. Такого многие страны не могут себе позволить, а потому они импортируют первичные гранулы.

**Жизненный цикл производства первичных полимерных материалов.** Производство первичных полимеров начинается с процесса нефтедобычи. Данная стадия является очень затратной и осуществляется крупнейшими предприятиями страны. Затем нефть проходит через стадии первичной обработки и транспортировки, так как зачастую следующий этап, а именно вторичная обработка, осуществляется не в регионе добычи. На стадии вторичной обработки происходит уже непосредственное получение полимерного материала (полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида, полистирола и др.), который чаще всего представлен в виде гранул. В свою очередь гранулы отправляются на изготовление конечной продукции, в результате использования которой образуются полимерные отходы. Укрупненная схема жизненного цикла первичных полимеров отображена на рис. 3.

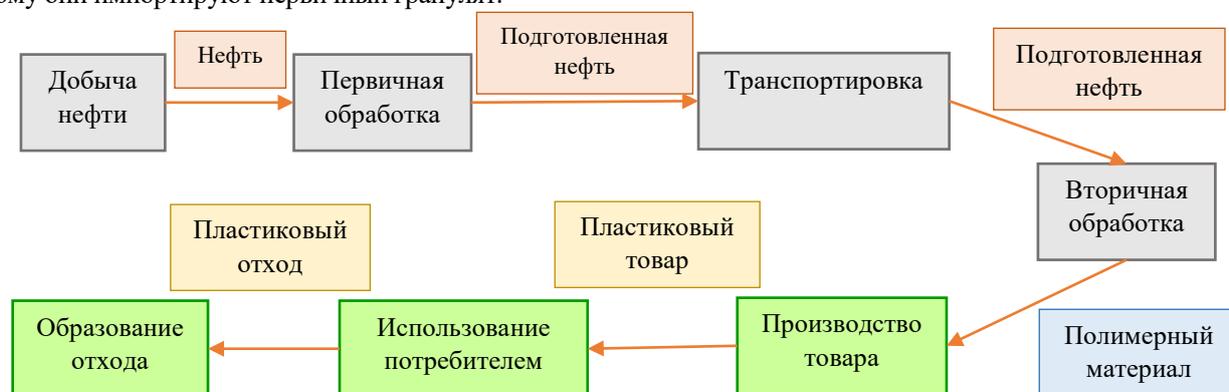


Рис. 3. Жизненный цикл первичных полимерных материалов

**Жизненный цикл производства вторичных полимерных материалов.** Вторичные полимерные материалы, в отличие от первичных, получают на этапах обработки полимерных отходов, что требует меньших затрат, в сравнении с первичным производством. Вторичный гранулят могут изготавливать малые предприятия, точно специализируясь только на обработке одного вида пластика или отхода. Простота аппаратного оформления, относительно невысокие капитальные затраты и доступные технологии делают вторичное производство привлекательным способом получения прибыли. Перерабатывая отход, который приобретается и собирается при небольшом вложении финансовых средств, можно создать множество товаров, имеющих спрос.

Среди технологий обработки полимерных отходов, переводу их во вторичное сырье для производства готовой продукции, выделяют механические, химические, термические и физико-химические технологии.

Наиболее распространены механические технологии обработки полимеров, которые включают сбор, сортирование, промывку, дробление, магнитную сепарацию и другие операции. На этих стадиях обработки ТКО используются сравнительно несложное

оборудование, расходуются такие ресурсы как вода и электроэнергия. Механический способ обработки позволяет получить из полимерных отходов флекс или крошку, которые отправляются на экструзию или гранулирование, а затем выступает в качестве сырья в производстве полимерной продукции.

К химическим технологиям можно отнести пиролиз, гидролиз, метанолиз и гликолиз. Принцип действия у них схож: отходы полимеров размещаются в специальной емкости, где под действием жидкостей (спирт, кислоты, щелочи, вода) и катализаторов преобразуется во вторичный пластик.

Для разложения полимерных отходов в ряде случаев применяются термические технологии, при применении которых сырье под действием температуры распадается на несколько фракций. К термическим методам относят сжигание и пиролиз. Методы распространены из-за простоты применения и универсальности.

Физико-химические методы позволяют переработать неоднородные полимерные отходы – повторная стабилизация. Смешанный пластик расплавляется (физическое воздействие), и в расплав добавляются стабилизаторы. Под действием стабилизаторов (химическое воздействие) структура

сырья становится однородной, что позволяет использовать его вторично.

Сущность применения технологий вторичной переработки заключается в том, чтобы исключить определенные этапы получения полимеров, а именно стадии, затрагивающие обращение с нефтью: добыча

нефти, первичная и вторичная обработки и транспортировка. Однако, необходимостью будет введение стадий по обработке и переработке полимерных отходов. На рисунке 4 показаны стадии вторичной переработки, которые замыкаются и образуют цикличное производство.



Рис. 4. Жизненный цикл вторичных полимерных материалов

На рисунках 3 и 4 показаны только основные потоки — нефти, полимеров и полимерных отходов, однако, в реальности их намного больше. Они включают в себя электроэнергию, различные виды топлив, использование воды, применение реагентов и присадок различной природы. Помимо ресурсов, которые необходимо затратить, существует и эмиссия загрязняющих веществ в окружающую среду: выбросы, сбросы и отходы. Это то, что при функционировании рассматриваемых схем будет выделяться в окружающую среду.

Существует большое количество направлений утилизации вторичных полимеров, выбор которых во многом зависит от способа их переработки. Наряду с технологиями, которые не меняют изначальный химический состав полимера, уже имеются способы перестройки состава, создавая совершенно новое применение отходу, потенциал которого очень ценен [6].

**Система потенциалов для эколого-экономического обоснования выбора направлений утилизации отходов.** Выбор наиболее эффективного направления переработки полимерных отходов должен базироваться на результатах его тщательного эколого-экономического обоснования. В качестве исходной информации для такого обоснования предлагается использовать результаты оценки ресурсосберегающих, электроэнергетических, теплоэнергетических, топливных, экологических и экономических потенциалов применения полимерных отходов на всех фазах жизненного цикла производства как первичных полимеров, так и продуктов новых возможных направлений применения вторичного сырья. При оценке этих потенциалов необходимо учитывать расход ресурсов и воздействие на окружающую среду процессов обработки отходов для получения вторичных полимеров. Методы расчета потенциалов разработаны на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Работы по оценке

потенциалов утилизации полимерных отходов уже проводятся.

#### Список литературы

1. Сутягин, В. М. Общая химическая технология полимеров : учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. — 5-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 208 с. — ISBN 978-5-8114-4991-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/130193> (дата обращения: 04.05.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Pyas M, Ahmad W, Khan H, Yousaf S, Khan K, Nazir S. Plastic waste as a significant threat to environment - a systematic literature review. *Rev Environ Health*. 2018 Dec 19;33(4):383-406. doi: 10.1515/reveh-2017-0035. PMID: 30205648.]
3. Ветошкин, А. Г. Технологии защиты окружающей среды от отходов производства и потребления : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 304 с. — ISBN 978-5-8114-2035-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/168903> (дата обращения: 04.05.2022).
4. Полежаева, М. В. Анализ зарубежного подхода к процессу обращения с твердыми коммунальными отходами / М. В. Полежаева, Е. В. Чухарева, О. Г. Соколова // Весенние дни науки ВШЭМ : Сборник докладов международной конференции студентов и молодых ученых, Екатеринбург, 17–19 апреля 2019 года. — Екатеринбург: ООО "Издательство УМЦ УПИ", 2019. — С. 623-625.
5. Шилкина, С. В. Выбор стратегии управления твёрдыми коммунальными отходами для решения проблем их утилизации / С. В. Шилкина // Отходы и ресурсы. — 2020. — Т. 7. — № 4. — С. 12.
6. Производство Гранул: технология изготовления, оборудование [Электронный ресурс]. URL: <https://moybiznes.org/proizvodstvo-granul> (Дата обращения: 05.05.2021).

УДК 628.1

Марченкова Н.А., Азопков С.В.

## КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ И СПОРТИВНЫХ ДОБАВОК

Марченкова Наталья Андреевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; [natasha.marchenkova@list.ru](mailto:natasha.marchenkova@list.ru);

Азопков Сергей Валерьевич – заведующий лабораторией кафедры промышленной экологии; [Sergej.azopkov@mail.ru](mailto:Sergej.azopkov@mail.ru)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Представлены результаты лабораторных исследований по выбору коагулянта и оптимальной дозы для очистки модельной воды производства пищевых и спортивных добавок. Для оценки коагуляционной эффективности очистки модельной воды исследовали коагулянты как сульфат алюминия, оксихлорид алюминия и хлорид железа. Определены оптимальные дозы. Установлено, что максимальное снижение содержания взвешенных веществ и показателя цветности достигается в результате использования оксихлорида алюминия с эффективной дозой 83,3 мг/л (в пересчете на  $Al_2O_3$ ), при этом эффективность очистки составила 96,4% от взвешенных веществ и 76,15% по показателю цветности. Для очистки модельной воды производства пищевых и спортивных добавок не рекомендуется применять в качестве коагулянта хлорид железа, так как требуется очень высокая доза и очищенная вода повторно загрязняется водорастворимыми железо-органическими комплексами.*

*Ключевые слова: коагуляция, очистка сточной воды, сывороточный протеин, спортивное питание, эффективная доза.*

### SELECTION OF COAGULANT AND EFFECTIVE DOSE FOR CLEANING MODEL WATER FROM WHEY PROTEIN

Marchenkova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The results of laboratory research on the selection of coagulant and optimal dose for purification of model water for the production of food and sports supplements are presented. Coagulants as aluminum sulfate, aluminum oxychloride and iron chloride were examined to evaluate coagulation efficiency of model water purification. The optimum doses were identified. It has been found that the maximum reduction of suspended solids and chromaticity index is achieved through the use of aluminum oxychloride with an effective dose of 83.3 mg/l (in terms of  $Al_2O_3$ ), the purification efficiency was 96.4% for suspended solids and 76.15% for chromaticity index. It is not recommended to use iron chloride as a coagulant for purification of model water for the production of food and sports additives, because a very high dose is required and the purified water is re-polluted with water-soluble iron-organic complexes.*

Key words: coagulation, wastewater treatment, whey protein, sports nutrition, effective dose.

#### Введение

Спортивное питание – относительно новая отрасль пищевой промышленности, поэтому объем производства в России составляет лишь 5% от мирового производства [1]. Основой спортивного питания можно считать белки, так как в них содержатся аминокислоты, которые являются основой эффективного функционирования организма при сильных физических нагрузках.

Одним из главных источников получения протеина является молоко. В первоначальном виде оно содержит казеин (80%) и сыворотку (20%). Молоко створаживают для получения сыра и творога, побочным продуктом является молочная сыворотка, из которой, собственно, получают концентрированную смесь белков – сывороточный протеин [2].

Сывороточный протеин подразделяют на три вида: концентрат сывороточного протеина, изолят и гидролизат сывороточного белка.

*Концентрат сывороточного протеина*

Концентрат производят с помощью процессов ультрафильтрации и диализации. В результате получают протеиновую смесь с содержанием белка 70-85%. Данные концентраты используются в производстве сухих протеиновых смесей как источник легкоусвояемого белка (быстрые протеины).

*Изолят сывороточного белка*

Изолят получают методом ионного обмена, либо в результате процесса микрофильтрации. На выходе получаем очищенную от жиров и лактозы высушенную сыворотку с содержанием белка 85-95%.

*Гидролизат сывороточного белка*

Гидролизат получают кислотным способом (кислотный гидролиз) и ферментативным способом (щелочной гидролиз). Он является формой белка, которая повышает скорость всасывания вещества в ткани, но при этом сохраняет основные аминокислоты в неизменном виде [2].

Экологически выгодно перерабатывать молочную сыворотку, так как это снижает

загрязнение сточных вод и уменьшает количество отходов за счет повторного использования. В Европе и США перерабатывается свыше 80% сыворотки. Наиболее перспективным является выделение концентратов сывороточных белков (КСБ) методом ультрафильтрации, так как они сохраняют в продукте натуральную форму белковых молекул, которые обеспечивают их биологическую активность. Однако в России производство КСБ не развито [3].

Сточные воды производства пищевых и спортивных добавок загрязнены легкоокисляемыми органическими соединениями и взвешенными белковыми частицами. В случае сброса неочищенных сточных вод в водоем снижается концентрации растворенного кислорода в водоемах, это приводит к накоплению донных отложений, и как следствие, к гниению. В связи с этим сточная вода должна проходить очистку в зависимости от места сброса.

Для очистки данных сточных вод применяется нанофильтрация с концентрированием органических соединений, но чаще всего на практике применяют флотационные установки совместно с процессами коагуляцией и флокуляцией (реагентная флотация) [4-8].

#### Экспериментальная часть

В работе проводили оценку эффективности коагуляционной очистки модельной сточной воды производства пищевых и спортивных добавок. Для приготовления модельной воды использовали

протеин «Whey 100» польской компании «Trec Nutrition». Данный протеин содержит (в 1 г): 72% белка, 5,67% углеводов, 0,66% жиров, остальные 21,67% - различные ароматизаторы, подсластители и красители. Модель сточной воды готовили растворением определенной навески протеина (5г) в 4л водопроводной воды.

Исходные показатели модельной сточной воды: рН = 7,09, содержание взвешенных веществ = 128 мг/л.—Эффективность коагуляционной очистки определяли по остаточному содержанию взвешенных веществ в очищенной воде фотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 3351-74 [9].

Коагуляционную очистку проводили следующим образом: после введения раствора коагулянта в очищаемую воду дополнительно корректировали рН воды 10%-ым раствором NaOH до значения 6,0-6,5 для улучшения процесса коагуляции.

В работе использовали следующие коагулянты: хлорид железа, оксихлорид алюминия, сульфат алюминия. Результаты представлены в табл.1, на рис.1 и рис.2.

В результате проведенных экспериментов зафиксировано, что после добавления раствора коагулянта в очищаемую модельную воду, происходит снижение рН воды до 3,07- 4,85 и за счет этого в системе протекают процессы денатурации белковых соединений, являющиеся центрами зародышеобразования и улучшающие процесс коагуляционной очистки.

Таблица 1. Значения рН до и после подщелачивания. Показатель цветности.

| Коагулянт           | Доза коагулянта (в пересчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), мг/л | Значение рН       |                      | Остаточное значение цветности, град |
|---------------------|--|-------------------|----------------------|-------------------------------------|
|                     |  | до подщелачивания | после подщелачивания |                                     |
| Хлорид железа       | 267  | 3,18              | 6,68                 | 84,5                                |
|                     | 283  | 3,14              | 6,6                  | 38,16                               |
|                     | 299  | 3,1               | 6,61                 | 36,54                               |
|                     | 314,4  | 3,07              | 6,7                  | 30,29                               |
| Оксихлорид алюминия | 58,3   | 4,85              | 6,73                 | 51,04                               |
|                     | 66,66  | 4,8               | 6,7                  | 16,66                               |
|                     | 75   | 4,75              | 6,74                 | 13,16                               |
|                     | 83,3   | 4,7               | 6,76                 | 7,54                                |
| Сульфат алюминия    | 57,4   | 4,46              | 6,01                 | 56,29                               |
|                     | 63,75  | 4,42              | 6,01                 | 34,79                               |
|                     | 70   | 4,35              | 6                    | 30,29                               |
|                     | 76,5   | 4,32              | 6,06                 | 41,41                               |

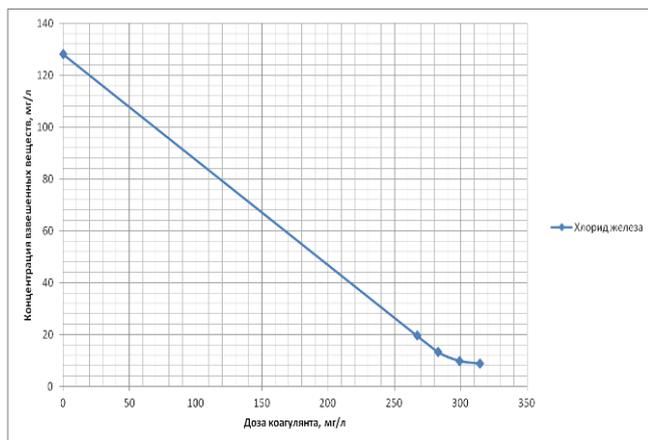


Рис. 1. Остаточные концентрации взвешенных веществ после коагуляционной очистки хлоридом железа.

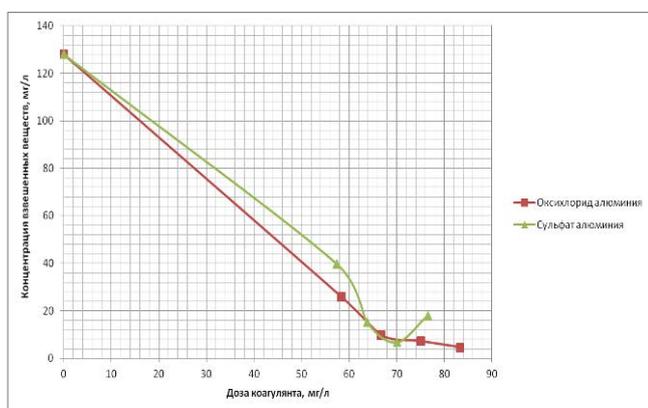


Рисунок 2. Остаточные концентрации взвешенных веществ после коагуляционной очистки сульфатом и оксихлоридом алюминия.

На основании данных, представленных в табл. 1, на рис. 1 и рис. 2 было установлено, что наибольшую эффективность коагуляционной очистки по взвешенным веществам и цветности продемонстрировал коагулянт сульфат алюминия с оптимальной дозой 70 мг/л (в пересчете на  $Al_2O_3$ ) по сравнению с оксихлоридом алюминия и хлоридом железа. В случае увеличения дозы сульфата алюминия наблюдается снижение эффективности очистки по взвешенным веществам и цветности ввиду того, что в системе происходит перезарядка поверхности гидролизных частиц алюминия с последующей стабилизацией дисперсной системы.

### Заключение

Показано, что возможно применение метода коагуляционной очистки модельных сточных вод производства пищевых и спортивных добавок,

который позволяет снизить содержание взвешенных веществ на 94,7 % и цветности на 76,15 %. Однако, необходимо продолжить исследования в данном направлении с целью снижения показателя цветности, характеризующего содержание растворенных органических соединений.

### Список литературы

- 1) Новокшанова А.Л., Продукты спортивного питания/ А.Л. Новокшанова, Е.В. Ожеганова// Молочная промышленность.- 2012. -№6. – С. 82-83.
- 2) Аракелян С.В., Горб А.Э. Физико-химические основы получения протеиновых продуктов для спортивного питания// Материалы Международной студенческой конференции «Студенческий научный форум».
- 3) ИТС НДТ 45-2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Введ.2018-06-01.- Москва: Росстандарт, 2018.-247 с.
- 4) Свириденко Ю.Я., Использование молочной сыворотки и локальная очистка стоков/ Ю.Я. Свириденко, Э.Ф. Кравченко, О.А. Яковлева// Молочная промышленность.-2008.-№11,-с.58-60.
- 5) Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Gromovkyh P.S., TyaglovaYa. V. Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry // Chemistry for sustainable development 2020. V. 28. P. 388-393
- 6) Kuzin, E.; Averina, Y.; Kurbatov, A.; Kruchinina, N.; Boldyrev, V. Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. Processes 2022, 10, 440.
- 7) Гордиенко М.Г., Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Войновский А.А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевое флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод/ Безопасность в техносфере. -2012. -№ 4. -С. 21 -25.
- 8) Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 10 С. 140 – 146
- 9) ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.

УДК 577.15.08+606.61

Матиев О.В, Ванюшенкова А.А. Белов А.А.

## БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТОЛИЗА ХИТОЗАНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ПАПАИНОМ

**Матиев Олег Витальевич**, бакалавр 3-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; **Ванюшенкова Анна Алексеевна**, магистр 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Белов Алексей Алексеевич**, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, ABelov2004@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучен бактерицидный эффект на культуру St. aureus продуктов взаимодействия папаина с такими биополимерами как хитозан и альгинат натрия. Было установлено, что образовавшиеся в процессе деполимеризации хитозана олигохиты обладают бактерицидным эффектом, в то время как альгинат натрия и продукты его взаимодействия с папаином не оказывают подобного эффекта.*

**Ключевые слова:** хитозан, альгинат натрия, папаин, материалы для ранозаживления.

## BACTERICIDAL ACTIVITY OF CHITOSAN AND SODIUM ALGINATE FERMENTOLYSIS PRODUCTS BY PAPAINE

Matiev O.V., Vaniushenkova A.A., Belov A.A.\*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*e-mail: ABelov2004@yandex.ru

*The bactericidal effect on the culture of St. aureus of papain interaction products with such biopolymers as chitosan and sodium alginate has been studied. It was found that oligochaetes formed during the depolymerization of chitosan have a bactericidal effect, while sodium alginate and the products of its interaction with papain do not have a similar effect.*

**Keywords:** chitosan, sodium alginate, papain, materials for wound healing

### Введение

Протеолитические ферменты находят широкое применение в медицинской практике для терапевтического лечения различных заболеваний [1,2]. Производятся препараты содержащие в качестве терапевтического агента (ТА) как индивидуальный фермент, так и их смеси [3]. Применение протеолитических ферментов в перевязочных препаратах для комплексного лечения гнойно-некротических ран, в качестве агента способствующего удалению некротизированной ткани, является альтернативной хирургическому вмешательству [1,2]. Папаин (Пап) широко применяется как в медицинской практике, так и в косметологии за счет широкой субстратной специфичности, дешевизны и доступности. Пап используется для лечения ран различной этиологии, так как будучи в составе лекарственного препарата, он способствует очищению раневой поверхности и ускоряет прогрессию ранозаживления [4,5]. Пап способен разрушать белковые токсины возбудителей инфекционных заболеваний [2].

Полисахариды применяются в качестве носителей лекарственных средств (ЛС) [1]. Высокий интерес для создания систем по доставке ЛС представляют такие полисахариды как хитозан (Хт) и альгинат натрия (Алг) благодаря доступности, биосовместимости, биодegradации и высокой биологической активности.

Биополимер Хт и продукты его гидролитического расщепления обладают высокой биологической активностью и способностью к модификациям

благодаря свободным гидроксо- и amino- группам, что находит применение в медицине [6]. На основе Хт производятся перевязочные средства, где данный биополимер выступает как в роли спейсера для доставки ТА, так и вспомогательного терапевтического средства [1].

Алг проявляет рН-зависимую анионную природу и обладает способностью взаимодействовать с катионными полиэлектролитами, что имеет приложение в создании систем по доставке ЛС [7]. При местной аппликации Алг проявляет кровоостанавливающее, противовоспалительное и ранозаживляющее действие [8].

При создании перевязочного ранозаживляющего препарата, особое внимание уделяется его бактерицидной активности на патогенные микроорганизмы, осложняющие ранозаживление. Способность к бактерицидной активности, как самого биополимера, так и образовавшихся производных вследствие его модификации ТА или деструкции, позволит уменьшить введение дополнительных количеств бактерицидных компонентов в лекарственный препарат, что упростит его создание.

### Экспериментальная часть

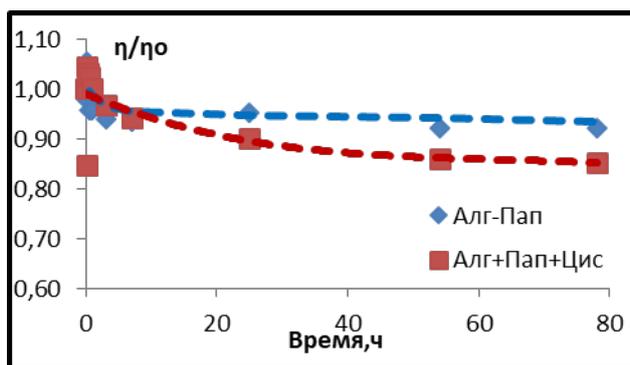
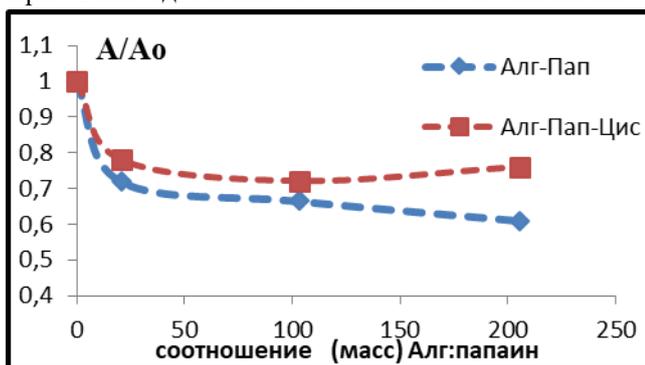
Ферментативные активности определяли аналогично [1] используя в качестве субстрата либо, казеин, либо азоколл, либо VArNa в 1/15M фосфатном буферном растворе (ФБ) рН-8,0. Имобилизацию в хитозан проводили аналогично [1] смешивая растворы Хт заданной концентрации и ТА.

Иммобилизацию в альгинат натрия проводили смешением 2% раствора альгината натрия и ТА.

Было установлено, что Алг уменьшает ферментативную активность Пап, полученные данные представлены на рис.1 Уменьшение ферментативной активности может быть связано с образованием интерполиэлектролитного комплекса. В то время как Хт обладает активирующим эффектом на папаин [9]. Разница во взаимодействиях связана, на наш взгляд, с разницей в зарядах исследуемых полисахаридов – Алг заряжен отрицательно, а Хт положительно.

Методом вискозиметрии было исследовано изменение вязкости водных растворов (25°C) Алг при взаимодействии с папаином и комплексом

папаин-цистеин. Полученные данные представлены на рис.2. Наблюдается незначительное изменение вязкости во времени, папаин не оказывает значительного влияния на скорость деполимеризации Алг. Разрушение образовавшегося интерполиэлектролитного комплекса не происходит. Тогда как при взаимодействии Пап с Хт происходит быстрая деполимеризация Хт с образованием олигохитов [6]. Во внешней оболочке Пап находятся положительно заряженные аминокислоты – так изоэлектрическая точка (pI) папаина составляет 8,75 [10], и это в основном остатки  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub> лизина вследствие чего не возможно образование полиэлектролитного комплекса с Хт.



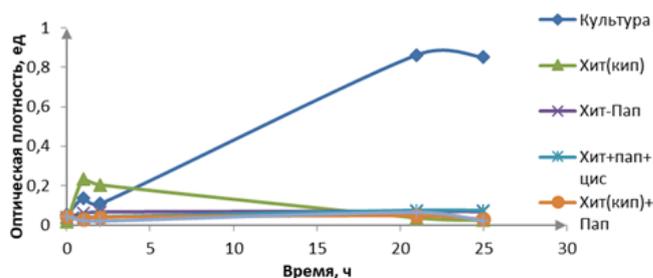
**Рис. 1.** Изменение ферментативной активности ( $A/A_0$ ) папаина (0,5 мг/мл) при взаимодействии - Алг и папаина в различных соотношениях Алг:папаин, субстрат казеин

**Рис. 2.** Изменение вязкости ( $\eta/\eta_0$ ) во времени альгината натрия в присутствии папаина (Алг-Пап); альгината в присутствии папаина и цистеина (Алг-Пап-Цис).

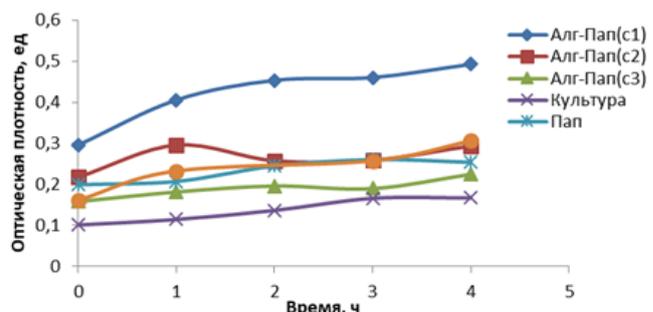
Для проверки биоцидного действия был использован микропланшетный метод. В каждую лунку микропланшета вносилось 100 мкл исследуемого раствора, 80 мкл питательной среды и 20 мкл суточной культуры клеток микроорганизмов. Планшет помещался в термостат (37°C) при постоянном перемешивании. Через каждый час проводили измерения оптической плотности при длине волны 505 нм на фотометре для микропланшетов iMark фирмы Bio-Rad Lab. Inc., USA в течении 24 часов. Для контроля количества микроорганизмов проводился высев на чашки микрометодом Коха.

Бактерицидной активности продуктов ферментализации хитозана, по отношению к культуре *St.aureus*, полученные микропланшетным методом, представлены на рис.3. Полученные данные можно объяснить тем, что в случае грамположительных бактерий положительно заряженные олигохиты взаимодействует с отрицательно заряженными протеогликанами на клеточной стенке, что приводит к ее изменению, а затем к гибели бактерий, вызванной осмотическим шоком [11].

Кривые роста культуры *St.aureus* при добавлении продуктов взаимодействия Алг и Пап представлены на рис.4.



**Рис.3.** Кривые роста и ингибирования культуры *St.Aureus* при взаимодействии с исследуемыми веществами.



**Рис. 4.** Кривые роста культуры *St.Aureus* при взаимодействии с исследуемыми веществами.

По полученным данным можно сказать, что как сам Пап и Алг, так и продукты их взаимодействия не обладают выраженной антимикробной активностью к данной культуре.

#### Заключение

В процессе взаимодействия папаина и хитозана происходит образование олигохитов обладающих бактерицидной активностью к культуре *St.aureus*, в то время как папаин, альгинат натрия и продукты его взаимодействия с папаином не проявляют подобного эффекта.

#### Список литературы

- [1] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.
- [2] Полиферментные препараты в гнойной хирургии: Методические рекомендации. / Под ред. член-корр. РАМН Н.А.Ефименко.- М., 2005.- 32 с.
- [3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. 15-е изд. 2006. - 1206 с
- [4] Leite AP, Oliveira BGRB, Soares MF, Barrocas DLR. Uso e efetividade dapapaína no processo de

cicatrização de feridas: uma revisão sistemática. //RevGaúcha Enferm. 2012;33(3):198-207.

[5] 'S.A.S.H. Ajlia, 'F.A.A. Majid Efficacy of Papain-based Wound Cleanser in Promoting Wound Regeneration //Pakistan Journal of Biological Sciences 13 (12): 596-603, 2010 ISSN 1028-8880, DOI: 10.3923/pjbs.2010.596.603

[6] Muanprasat, C. & Chatsudthipong, V., Chitosan oligosaccharide:Biological activities and potential therapeutic applications //Pharmacology and Therapeutics (2016), doi: 10.1016/j.pharmthera.2016.10.013

[7] Jinchun Sun and Huaping Tan Alginate-Based Biomaterials for Regenerative Medicine Applications //School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China.Materials 2013, 6, 1285-1309; doi:10.3390/ma6041285

[8] Регистр лекарственных средств России

[9] Матиев О.В., Белов А.А. Иммобилизация папаина на хитозан. // Успехи в химии и химической технологии (Москва). 2021, том 35, № 12, с. 117-119.

[10] Мосолов В.В. Протеолитические ферменты. М.: Наука. 1971. 414с.

[11] Muanprasat, C. & Chatsudthipong, V.. Chitosan oligosaccharide:Biological activities and potential therapeutic applications //Pharmacology and Therapeutics (2016), doi: 10.1016/j.pharmthera.2016.10.013

УДК 661.183.2:66.092-97

Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

## ПОГЛОЩЕНИЕ ПАРОВ Н-БУТАНОЛА ИЗ ПОТОКА ВОЗДУХА АКТИВНЫМ УГЛЕМ НА БАЗЕ ИСКОПАЕМОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ

Зо Е Наинг – к.т.н., докторант, e-mail: [zawye7@mail.ru](mailto:zawye7@mail.ru),

Нистратов Алексей Викторович - к.т.н., доцент,

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*В статье раскрываются результаты аналитических исследований ископаемого угля месторождения Тиджит (Мьянма). Раскрываются результаты исследований процесса пиролиза данного сырья и активации водяным паром. Охарактеризованы побочные продукты названных стадий, кинетика и равновесие адсорбции полученными активными углями н-бутанола из его паровоздушных смесей.*

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, пиролиз, активация паром, технические характеристики.

## ABSORPTION OF N-BUTANOL VAPORS FROM THE AIR STREAM BY ACTIVATED CARBON BASED ON FOSSIL RAW MATERIALS OF THE TIGYIT DEPOSIT

Zaw Ye Naing, Alexey Viktorovich Nistratov, Vitaly Nikolaevich Klushin.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The article reveals the results of analytical studies of the fossil coal of the Tigyit deposit (Myanmar). The results of studies of the pyrolysis process of this raw material and activation by water vapor are disclosed. The by-products of these stages, the kinetics and the equilibrium of adsorption by the obtained active carbons of n-butanol from its vapor-air mixtures are characterized.

**Keywords:** fossil coal, pyrolysis, activation by steam, technical specifications.

### Введение

Республика Союз Мьянма в настоящее время практически не располагает собственным производством активных углей [1], хотя ансамбль технологических и экологических проблем ее интенсивно развивающейся экономики обуславливает все возрастающую необходимость их использования. Доступность же этих адсорбентов существенно ограничена их значительными ценами на мировом рынке [2], что в условиях развивающихся стран вызывает целесообразность изыскания решения проблемы путем вовлечения в их производство собственных сырьевых источников в виде ископаемых углей и широкой номенклатуры крупнотоннажных растительных отходов деревообрабатывающих, сельскохозяйственных и пищевых производств [3].

Исследованиями авторов показана, в частности, возможность использования с названной целью добываемого в Мьянме открытым способом ископаемого угля месторождения Тиджит одним из наиболее традиционных путей переработки подобного сырья, заключающемся в дроблении его представительного образца, отсева из продукта измельчения определенной фракции, ее пиролизе и активации водяным паром полученного карбонизированного материала [4]. Ряд структурно-адсорбционных и технических показателей целевых продуктов обеих термических операций охарактеризован в работах [5].

Эксплуатационные свойства полученного активного угля в прикладных областях его возможного применения требуют экспериментальной оценки. Одной из таких областей

является широкая сфера глубокой газоочистки [6], в рамках которой данным адсорбентам принадлежит ведущая роль в решении, в частности, задач рекуперационного извлечения из газовых потоков и выбросов паров летучих органических растворителей (ЛОР) [7]. В этой связи в лабораторных условиях на проточной установке с пружинными весами Мак Бена [8] с использованием относительно безопасных паровоздушных смесей (ПВС) н-бутанола при комнатной температуре изучены кинетика и равновесие их поглощения образцом целевого продукта, полученного из названного сырья Мьянмы.

Указанный образец приготовлен пиролизом данного ископаемого угля (зерна фракции 3-5 мм, интенсивность нагревания 15 °С/мин до 800 °С, время изотермической выдержки при этой температуре 60 мин), активацией его карбонизата водяным паром (удельный расход пара 10 г на 1 г целевого продукта, интенсивность нагревания 10 °С/мин до 900 °С, длительность изотермической выдержки 30 мин) и высевом товарного продукта в виде зерен фракции 1-2 мм.

Кинетику поглощения паров н-бутанола этим адсорбентом из потока ПВС, подаваемой в реактор с удельным расходом 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>) с целью подавления влияния на процессы адсорбции фактора внешней диффузии [9].

### Экспериментальная часть

Исследования процессов пиролиза сырья в виде зерен размером 3-5 мм выполнены на установке лабораторного масштаба, оснащенной стальным трубчатым реактором, размещенным в вертикальной цилиндрической электропечи, и средствами

контроля обеспечиваемой в нем температуры и управления ею, в области варьирования скоростей нагревания 5-20 °С/мин, предельных температур 650-850 °С и времени выдержки при этих температурах 30-90 мин. Показатели карбонизированных продуктов оценены путем установления величин выхода, суммарной пористости по воде ( $V_{\Sigma}$ ), объемов сорбирующих пор ( $V_s$ ) по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, а также значений поглощения йода ( $I_2$ ) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов в зависимости от изменяемого параметра пиролиза при прочих идентичных условиях этого процесса. Совокупностью полученных результатов констатировано, что целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 15 °С/мин, 800 °С и 60 мин, соответственно. Карбонизированный в этих условиях остаток характеризуют выход 39 %, величины  $V_{\Sigma}$  и  $V_s$  по парам  $H_2O, CCl_4, C_6H_6$ , поглощения  $I_2$  и МГ, составляющие соответственно 0,23, 0,12, 0,08, 0,07  $cm^3/g$ , 311 и 260  $mg/g$ .

При изучении описанным выше способом процесса активации такого карбонизированного остатка водяным паром в интервале удельных его расходов 5-15 г на 1 г целевого продукта, интенсивностей нагревания 5-15°С/мин, предельных температур 750-950 °С и времени выдержки при этих температурах 0-60 мин выявлено, что рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают удельный расход пара 10 г/г, интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 10

°С/мин, 900 °С и 30 мин, соответственно. Целевой продукт, образовавшийся в этих условиях, характеризуют выход к указанному карбонизату 52 %, величины  $V_{\Sigma}$  и  $V_s$  по парам  $H_2O, CCl_4, C_6H_6$ , поглощения  $I_2$  и МГ, составляющие соответственно 1,75, 0,27, 0,47, 0,39  $cm^3/g$ , 610 и 263  $mg/g$ .

Результаты изучения кинетики адсорбции паров н-бутанола из его паровоздушных смесей при 20 °С активным углем паровой активации характеризуют данные рис. 1.

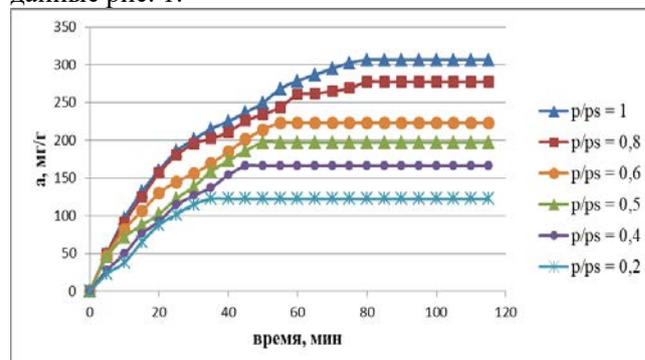


Рис. 1. Кинетика адсорбции паров н-бутанола активным углем паровой активации из их ПВС различной концентрации

Данные рис. 1 указывают на технологически приемлемые показатели времени полного насыщения адсорбента в изученных системах и значительные его величины в области относительно низких  $p/ps$ .

Восходящие ветви охарактеризованных на рисунках 1 зависимостей, как и таковых, изученных в аналогичных условиях с использованием активных углей марок АГ-3 и СКО описывает формально привлекаемое уравнение  $a = A(1 - e^{-B\tau})$ , значения коэффициентов А и В которого характеризует информация таблицы 1.

Таблица 1. Величины коэффициентов А и В уравнения  $a = A(1 - e^{-B\tau})$

| Активный уголь  | Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) при P/Ps |          |          |          |             |             |
|-----------------|---|----------|----------|----------|-------------|-------------|
|                 | 0,2   | 0,4      | 0,5      | 0,6      | 0,8         | 1           |
| Активации паром | 122,59/0,12   | 166/0,13 | 197/0,08 | 223/0,07 | 277,14/0,09 | 306,57/0,08 |
| АГ-3            | 168/0,20  | -        | 254/0,21 | -        | 263/0,22    | 279/0,22    |
| СКО             | 80/0,05   | 139/0,04 | 157/0,04 | 167/0,04 | 197/0,05    | 208/0,05    |

Охарактеризованные сведения указывают, что интенсивность насыщения парами н-бутанола зерен сопоставленных активных углей указанной фракции закономерно зависит от их концентрации и качества адсорбента, в целом практически завершаясь в пределах 40 и 60 минут.

Построенные по данным предельного насыщения для кинетических зависимостей рисунков 1 равновесные кривые сопоставлены на рисунке 2 с изученными кривыми адсорбционного равновесия для названных выше активных углей.

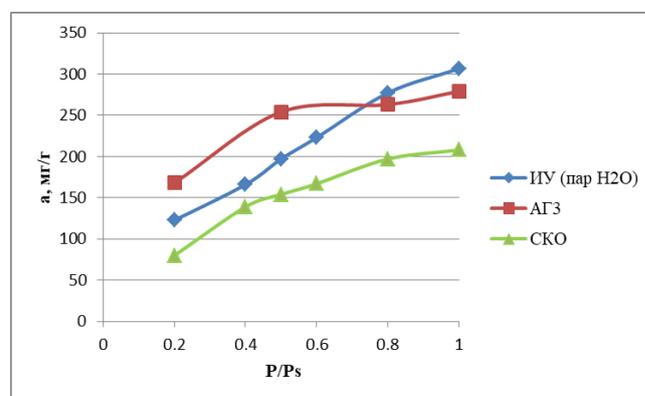


Рис. 2. Изотермы адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из его смесей с воздухом для активных углей марок СКО (▲), АГ-3 (■) и полученного из ископаемого угля паровой активацией (◆)

Данные отображенные в таблице на рис.2 очевидно демонстрируют, что активный уголь, полученный паровой активацией ископаемого угля месторождения «Тиджит» по своим характеристикам близок к заводскому углю марки АГ-3 и значительно превосходит уголь марки СКО. Это позволяет сделать вывод о целесообразности применения такого метода получения активного угля для решения поставленных задач.

Формальное описание изотермы рис. 2, иллюстрируемое данными рис. 3, возможно с использованием уравнения вида  $a = K(P/P_s)^n$ , значения коэффициентов  $K$  и  $n$  которого составляют 317 и 0,6057, соответственно.

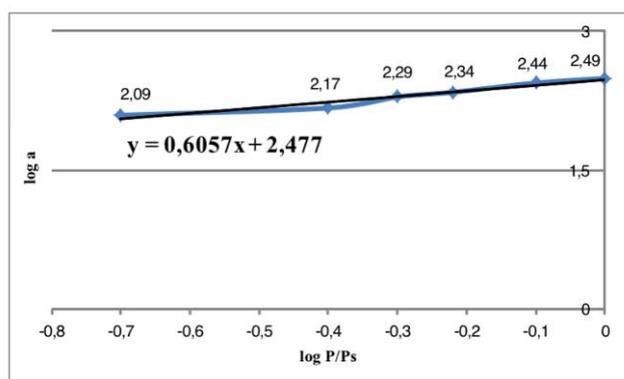


Рис. 3. Изотерма адсорбции при 20 °С активным углем паров n-бутанола из его ПВС в координатах уравнения  $\log a = \log K + n \log (P/P_s)$

Величины коэффициентов уравнений, формально описывающих изотермы рисунка 3, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Величины коэффициентов уравнения  $a = K(P/P_s)^n$

| Коэффициент | Значение коэффициента для активного угля: |      |                           |
|-------------|---|------|---------------------------|
|             | СКО                                       | АГ-3 | ИУ (Пар H <sub>2</sub> O) |
| K           | 222                                       | 289  | 317                       |
| n           | 0,608                                     | 0,28 | 0,606                     |

Активный уголь паровой активации, полученный из ископаемого угля потенциально может представлять собой эффективный и конкурентоспособный агент для решения задач защиты окружающей среды. Прежде всего, это касается задач очистки воздуха от опасных компонентов промышленных выбросов, а именно

задач рекуперации паров летучих органических соединений.

### Заключение

Описанные технологические аспекты переработки ископаемого угля месторождения «Тиджит» с применением процесса пиролиза и активации водяным паром, и дальнейшее использование полученных активных углей при улавливании паров n-бутанола из их смесей с воздухом представляют собой практически значимую информацию для оценки целесообразности организации производства этих адсорбентов в условиях Республики Союз Мьянма.

### Список литературы

1. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol., Volume 212, 1 August 2019, pp. 103-251.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н., Активные угли России. 2000, 352 С. 48.
3. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
4. Зо Е Найнг, Эпштейн С.А., Нистратов А.В., Клушин В.Н. Петрографическое исследование ископаемого угля месторождения Тиджит как сырья для получения активных углей // Материалы V всероссийской научных конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 30 июня – 2 июля 2021 года. Иваново, «Серебряный Плес», С. 68 – 70.
5. Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Условия термических переделов технологии активных углей на базе ископаемого угля месторождения Тиджит // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том. XXXV, У78 № 13(247). -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. С. 69 -72.
6. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки. : Учеб. пособие/ А.Г. Ветошкин. - Пенза.: ПГУ, 2006. - 297 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. – 592 с.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия. 1979. 301с.
9. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962 – 250 с.

УДК 628.4.03

Гавва М. А., Кузин Е. Н.

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ И ТРАДИЦИОННЫХ КОАГУЛЯНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Гавва Мария Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; [mariagavva@gmail.com](mailto:mariagavva@gmail.com).

Кузин Евгений Николаевич – к.т.н., доцент каф. промышленной экологии  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрены возможности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах предварительной очистки фильтрационных вод полигона твердых коммунальных отходов. Проведены оценка эффективности сульфата алюминия и оксихлорида алюминия в сравнении с комплексными коагулянтами на основе тетрахлорида титана. Доказано, что эффективность комплексных титансодержащих коагулянтов превосходит традиционные реагенты.*

*Ключевые слова: коагуляция, флокуляция, комплексные титансодержащие коагулянты, фильтрат полигона твердых коммунальных отходов, очистка сточных вод*

## COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF COMPLEX AND TRADITIONAL COAGULANTS IN THE PROCESS OF WATER TREATMENT OF THE MUNICIPAL LANDFILL LEACHATE

Gavva M. A., Kuzin E. N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the possibilities of using complex titanium-containing coagulants in the processes of preliminary treatment of leachate of a municipal solid waste landfill. The effectiveness of aluminum sulfate and aluminum oxochloride was compared with the efficiency of complex coagulants based on titanium tetrachloride. It has been proven that the effectiveness of complex titanium-containing coagulants exceeds traditional reagents.*

*Key words: coagulation, flocculation, titanium-containing complex coagulants, landfill leachate, wastewater treatment.*

### Введение

Сфера обращения с твердыми коммунальными отходами (далее по тексту – ТКО) требует особого внимания по многим причинам. Постоянный рост населения и образование городских агломераций приводит к тому, что количество отходов неуклонно возрастает, вследствие чего возникает потребность в оптимизации уже существующих методов обращения с ними. Своевременное удаление отходов предоставляет возможность сохранения санитарных норм, соблюдение которых необходимо для обеспечения безопасности населения, устранения угрозы распространения болезней и инфекций [1]. Для минимизации объемов образования отходов существуют различные методы раздельного сбора ТКО с последующей утилизацией. Несмотря на прогрессивность и популярность этих методов, значительные массы ТКО размещаются на полигонах [2].

В период эксплуатации и после вывода из нее на полигоне ТКО непрерывно образуются фильтрационные воды (фильтрат ТКО) в теплое время за счет осадков в виде дождя, в холодное время за счет таяния снежных масс [3].

Фильтрат ТКО – жидкий отход, загрязненный водорастворимыми веществами, которые содержатся в отходах [4].

Фильтрат ТКО имеет состав, зависящий от множества факторов: от состава отходов, их объема, возраста полигона ТКО, климатических и

гидрогеологических условий. В состав могут входить тяжелые металлы, органические, неорганические соединения, ПАВ, нефтепродукты, ввиду чего для фильтрата ТКО характерны высокие показатели ХПК и БПК [5].

В некоторых исследованиях отмечается, что уровень загрязнения фильтрата ТКО может превышать в 5-20 раз показатели, которыми характеризуются бытовые сточные воды [6].

Самые большие объемы фильтрата ТКО образуются при полностью заполненном отходами полигоне в период перед рекультивацией [7].

Вышеперечисленные параметры фильтрата ТКО способствуют усложнению процесса очистки. Тем не менее, очистка фильтрата на локальных очистных станциях необходима – показатели сточных вод фильтрата ТКО сильно превышают нормативы, по которым допустим сброс в городские системы отведения. За счет биогенных элементов, представленных в основном в виде соединений аммонийного азота, попадание фильтрата ТКО в водные объекты может вызывать процесс эвтрофикации [8].

Основным и наиболее распространенным методом предварительной очистки фильтрата является коагуляция. Коагуляционная очистка эффективна при размере частиц до 100 мкм [9]. В качестве коагулянтов традиционно используются соли алюминия (сульфат алюминия и оксихлорид алюминия) и железа (хлорид железа (III)). Среди

инновационных коагулянтов набирают популярность коагулянты на основе титана [10], а также комплексные алюмокремниевые флокулянты-коагулянты [11]

Использование комплексных титансодержащих коагулянтов позволяет увеличить диапазон pH коагуляции [12], что является важным преимуществом для очистки фильтрационных вод, так как pH фильтрата не постоянен во времени и имеет свойство изменяться в течение года.

Помимо прочих достоинств коагулянтов на основе титана в связи с развитием и ростом титановой промышленности их стоимость постепенно приближается к стоимости обычных коагулянтов. Не менее важным фактором является низкая токсичность соединений титана [13], а также более мягкий по сравнению с алюминием норматив ПДК.

Целью проведенной работы является сравнение эффективности использования различных коагулянтов на основе солей алюминия и комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах предварительной очистки фильтрата ТКО.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся фильтрат полигона ТКО «Саларьево», предварительно разбавленный в 5 раз.

Разбавленный фильтрат в объеме 250 мл обрабатывали разными дозами коагулянтов. Коагуляцию проводили на флокуляторе VELP JLT 4; быстрое перемешивание (150 об/мин) – 2 минуты, стадия образования хлопьев (10 об/мин) – 8 минут, отстаивание в течение 20 минут. Пробы жидкости анализировали на содержание взвешенных веществ фотометрическим способом на КФК-3-01. Коррекцию pH проводили раствором 10%-ого NaOH. Подбор максимально эффективных доз коагулянта определяли по эффективности очистки от взвешенных веществ.

Параметры используемого в экспериментах фильтрата:

- Содержание взвешенных веществ - 124,5 мг/л
- pH – 6,45 – 6,85

Эффективность очистки традиционными алюмосодержащими коагулянтами представлена на графике рис. 1.

Исходя из экспериментальных данных (рис. 1), эффективная доза сульфата алюминия составляет 100 мг/л, а оксихлорида алюминия составила 400 мг/л. Максимальная эффективность очистки составила 97 % для сульфата алюминия и 92,4 % для оксихлорида алюминия.

Для определения доз комплексного коагулянта (далее по тексту – КК) значение дозы алюмосодержащего коагулянта уменьшали вдвое (для СА – 50 мг/л, для ОХА – 200 мг/л), а далее в систему вводили тетрахлорид титана до достижения наилучших показателей очистки.

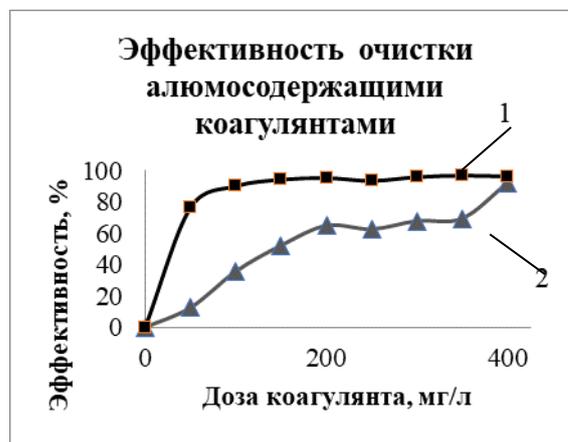


Рис. 1. Эффективность очистки традиционными алюмосодержащими коагулянтами.

1 – сульфат алюминия, 2 – оксихлорид алюминия.

Результаты эксперимента представлены в таблицах 1 и 2. Рисунки 2 и 3 отображают зависимость эффективности очистки от отношения дозы  $TiCl_4$  к дозе основного алюмосодержащего реагента, в %.

Таблица 1. Эффективность очистки комплексным коагулянтом (ОХА +  $TiCl_4$ ), %

| Доза коагулянта $TiCl_4$ , % от основного коагулянта | 0  | 0,5  | 0,95 | 1,4 | 2,85 | 4,3 |
|--|----|------|------|-----|------|-----|
| КК (ОХА + $TiCl_4$ )                                 | 51 | 96,8 | 98,5 | 97  | 96   | 98  |

Таблица 2. Эффективность очистки комплексным коагулянтом (СА +  $TiCl_4$ ), %

| Доза коагулянта $TiCl_4$ , % от основного коагулянта | 0  | 1,9  | 3,8 | 5,7 | 11,4 | 17,2 |
|--|----|------|-----|-----|------|------|
| КК (СА + $TiCl_4$ )                                  | 88 | 95,5 | 96  | 97  | 97,6 | 98   |

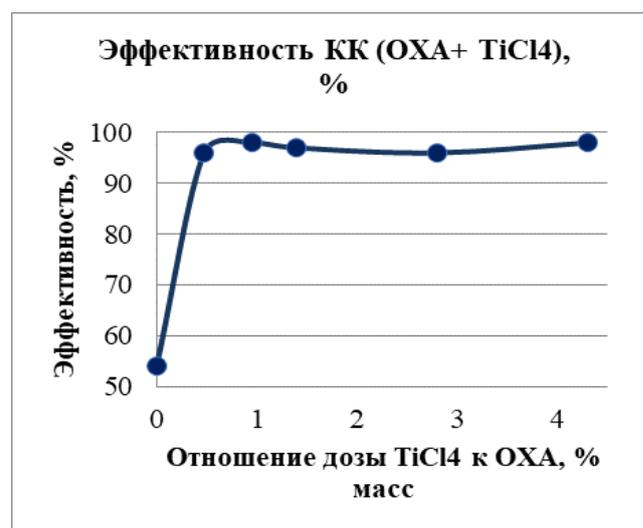
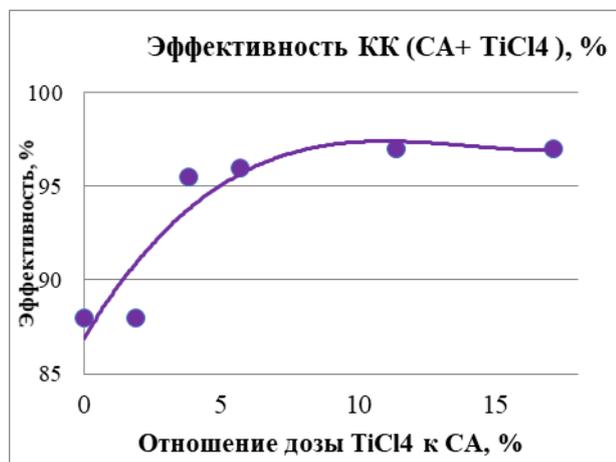


Рис. 2. Эффективность КК ОХА +  $TiCl_4$ , %

Рис. 3. Эффективность КК SA + TiCl<sub>4</sub>, %

Как следует из представленных в таблицах 1 и 2 данных, максимальное увеличение степени очистки достигается уже при малых добавках модифицирующей добавки соединений титана, при этом доза основного коагулянта может быть снижена в 2 раза от дозы базового (традиционного) коагулянта. Эффективной дозой добавки TiCl<sub>4</sub> для оксихлорида алюминия является 1,9 мг/л с отношением к основному коагулянту ~1 %, для сульфата алюминия 1,9 мг/л с отношением к основному коагулянту 3,8%. Увеличение эффективности очистки оксихлорида алюминия при дозе 200 мг/л с добавкой тетрахлорида титана в возросло более, чем на 40%. Эффективность сульфата алюминия при дозе 50 мг/л с добавкой тетрахлорида титана в количестве 1,9 мг/л возросла на 8 %.

Повышенная эффективность коагулянтов в присутствии титансодержащей добавки обусловлена процессами поликонденсации соединений титана, а также процессами зародышеобразования на поверхности отрицательно заряженных продуктов гидролиза соединений титана.

#### Заключение

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод о высокой эффективности комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки фильтрата ТКО. Для принятия решения о целесообразности использования конкретного реагента необходимо проведение комплексной эколого-экономической оценки.

#### Список литературы

1. Памфилов К. Д. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов //М.: Министерство строительства РФ, АКХ им. Памфилова. – 1996.
2. Об утверждении комплексной стратегии обращения с твердыми коммунальными (бытовыми)

отходами в Российской Федерации: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации приказ от 14 августа 2013 года № 298.

3. Сметанин В. И., Стрельников А. К., Пчёлкин В. В. Образование фильтрата на свалках и полигонах ТБО //Природообустройство. – 2014. – №. 3. – С. 25-28.

4. СП 320.1325800.2017 СВОД ПРАВИЛ ПОЛИГОНЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ. Проектирование, эксплуатация и рекультивация Polygons for solid communal waste. Projecting, operation and reclamation.

5. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 8. С. 36 – 40.

6. Трифонова Т. А. и др. Проблемы утилизации ТБО на полигонах //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – №. 3-2. – С. 685-687.

7. Вострецов С.П. Влияние плотности укладки ТБО на образование фильтрата/ Мат-лы V Междунар.конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харьков: 2008. – С. 187-190.

8. Витковская С. Е., Шилова Ю. О., Малюхин Д. М. Оценка потенциальной экологической опасности фильтрационных вод полигонов твердых коммунальных отходов Ленинградской области //Агрехимия. – 2019. – №. 1. – С. 1-7.

9. Wang, J. Hazardous waste treatment technologies / J. Wang, Y. Shin, P. Y. Wang // Water environment research. – 2019. – V.91. - №9. – P. 1177-1198.

10. Кручинина Н.Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов / Материалы 8-й международной научно-технической конференции Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. С. 209-210.

11. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки. Цветные металлы. 2016. № 10. С. 8-13.

12. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 10 С. 140 – 146

13. Wu Y. F. et al. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment //Water research. – 2011. – Т. 45. – №. 12. – С. 3704-3711.

УДК 66.091.1

Пересунько Ю.Д.

## РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОМЕЛА

Пересунько Юлия Дмитриевна – студентка 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; uperesunko@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

*В данной работе рассмотрены наиболее актуальные направления переработки фосфогипса и перспективность их применения с учетом достоинств и недостатков. Предложен способ переработки оксида кальция, получаемого путем термического разложения карбоната кальция-фосфомела, являющегося побочным продуктом конверсии фосфогипса с карбонатом аммония в сульфат диаммония. Выявлено оптимальное значение избытка хлористого аммония от стехиометрии, при котором наблюдается наибольшее содержание водорастворимых соединений кальция. Предложен способ разделения смеси хлорида кальция и хлорида аммония.*

**Ключевые слова:** фосфогипс, отходы, конверсия, фосфомел, оксид кальция, хлорид кальция

## DEVELOPMENT OF AN ALTERNATIVE METHOD FOR PROCESSING PHOSPHOMEL

Peresunko Y.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*This article discusses the most relevant areas of phosphogypsum processing and the prospects of their application, taking into account the advantages and disadvantages. A method for processing calcium oxide obtained by thermal decomposition of calcium carbonate-phosphomel, which is a by-product of the conversion of phosphogypsum with ammonium carbonate into diammonium sulfate, is proposed. The optimal value of the excess of ammonium chloride from stoichiometry has been revealed, at which the highest content of water-soluble calcium compounds is observed. A method for separating a mixture of calcium chloride and ammonium chloride is proposed.*

**Keywords:** phosphogypsum, waste, conversion, phosphomel, calcium oxide, calcium chloride

### Введение

В настоящее время большинство минеральных фосфорсодержащих продуктов (кислоты, удобрения и пр.) производится на основе фосфорной кислоты, получаемой сернокислотным разложением фосфатного сырья [1]. При этом образуются значительные объемы отходов в виде фосфогипса (сульфатов кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Из-за того, что проблеме утилизации отхода не уделялось должного внимания, образовалось огромное количество запасов лежалого фосфогипса. Отвалы фосфогипса занимают огромные площади земель неподалеку от предприятий. Его хранение на открытой местности связано с отчуждением больших территорий земли, которые после долгой эксплуатации утрачивают свои плодородные свойства. Хранение под открытым небом также связано с тем, что вещества, содержащиеся в отвалах, могут попадать в грунтовые и открытые воды вместе с дождем путем вымывания вредных веществ из фосфогипса.

На 1 т произведенных минеральных удобрений приходится от 4 до 7 т. фосфогипса. Мировой объем производства фосфогипса – около 200 млн. т. в год, а его вовлеченность во вторичную переработку достигла лишь 14%. В РФ накоплено около 300 млн. т. фосфогипса, вовлечение во вторичную переработку менее 1%. Основными ограничивающими факторами вторичной переработки фосфогипса являются содержащиеся в его составе различные примеси и высокая гигроскопичность отхода, усложняющая его

транспортировку, поскольку он находится в тесной взаимосвязи с условиями окружающей среды – относительной влажностью и температурой воздуха.

С учетом специфических свойств фосфогипса предложены возможные варианты утилизации, одним из которых является применение отвалов сульфата кальция в строительстве дорожных покрытий. Фосфогипс полностью заменяет обычные дорогостоящие материалы – песок, щебень или гравий, и при этом способен придать основанию дороги более высокие эксплуатационные характеристики. Дорожные конструкции, построенные с использованием фосфогипса, по многим техническим характеристикам превосходят привычные цементно-грунтовые и щебеночные дорожные основания. Строительство дорог с применением сульфата кальция позволяет снизить стоимость строительства за счет применения более дешевого сырья, и увеличить сроки между сезонами ремонтных работ. Но этот метод не нашел широкого практического применения, т.к. фосфогипс в отвалах постепенно теряет воду и, как следствие, не обладает какими-либо вяжущими свойствами [2].

Также фосфогипс можно использовать в цементной промышленности как добавку для регулирования времени схватывания цемента вместо природного гипса. На основе гипсовых вяжущих с использованием фосфогипсовых отходов изготавливают стеновые материалы: стеновые блоки, сухую гипсовую штукатурку, облицовочные гипсовые панели на основе гипсокартона. К сожалению, в отличие от природного гипса

фосфогипс содержит огромное количество примесей – фосфатов, соединений фтора, РЗЭ, в том числе изотопы радиоактивных элементов, содержание которых должно строго контролироваться [3]. И если для удаления большинства примесей требуются довольно простые технологические операции, то технология отделения радиоактивных элементов является весьма дорогостоящей.

Одним из наиболее перспективных способов переработки фосфогипса является его конверсия с карбонатом аммония в сульфат аммония и карбонат кальция-фосфомел по реакции 1:



Получаемый сульфат аммония является ценным минеральным удобрением, а фосфомел может быть переработан в продукты с высокой добавленной стоимостью [4].

В настоящее время данный метод является актуальным из-за возможности попутного получения редкоземельных элементов, которые попутно выделяются в образующийся осадок – карбонат кальция.

Недостаток данного метода заключается в сложности отделения карбоната кальция, который образует мелкие кристаллы, затрудняющие фильтрацию осадка.

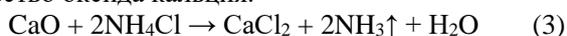
С целью дальнейшей переработки фосфомела, получаемого по реакции 1 возможно термическое разложение карбоната кальция при температуре выше 900 – 1200° С, с образованием оксида кальция и углекислого газа по реакции 2:



Получаемый диоксид углерода возможно использовать в процессе карбонизации водного раствора аммиака (получение карбоната аммония для реакции 1), а оксид кальция подлежит переработке в хлористый кальций, гипохлорит кальция – хлорную известь (хлорку). Хлорная известь представляет из себя смесь нескольких соединений  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и имеет широкое практическое применение, в частности, в процессе обеззараживания хозяйственно-питьевой воды и дезинфекции водопроводных сооружений централизованного и местного водоснабжения [5]. Предлагаемая модификация технологии карбонатной поверхности позволит сделать еще один шаг в сторону организации малоотходного производства [6-7].

#### Экспериментальная часть.

Целью данной работы является исследование возможности получения хлорида кальция на базе продуктов термического разложения фосфомела. Для достижения поставленной цели необходимо определить при каком избытке от стехиометрического количества получения хлорида кальция по реакции 3 растворяется максимальное количество оксида кальция.



С целью ускорения процесса взаимодействия исходных компонентов синтез проводится при дополнительном нагревании реакционной смеси (температура начала кипения раствора 90-94°С).

Определение растворенного кальция в жидкой фазе производится титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 23268.5-78 [8]. Результаты представлены на рисунке 1.

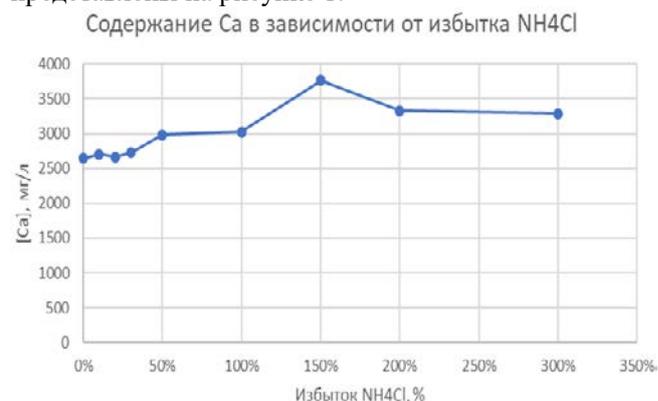


Рис. 1. Растворимость оксида кальция в зависимости от стехиометрического избытка хлорида аммония

На основании данных, представленных на рисунке 1, можно отметить, что наибольшее содержание водорастворимых соединений  $\text{Ca}^{2+}$  (предположительно в форме хлорида или оксихлорида кальция, а также промежуточных продуктов гидролиза) наблюдается при 150%-ом избытке хлористого аммония от необходимого стехиометрического количества для образования хлорида кальция по реакции 3.

Одновременно определяли содержание непрореагировавшего хлорида аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера в соответствии с ГОСТ 33045-2014 [9]. Оценка содержания непрореагировавших соединений аммония позволит определить эффективность протекания реакции и просчитать материальный баланс процесса. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.

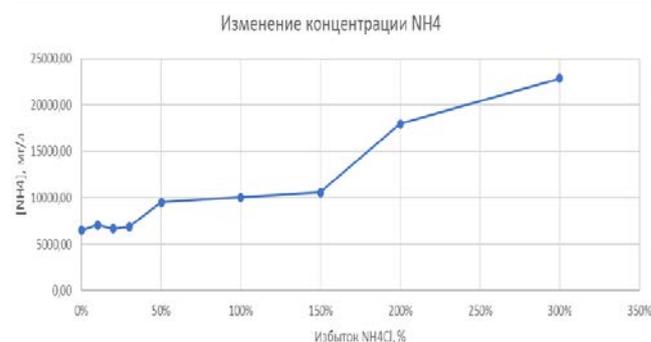


Рис. 2. Содержание непрореагировавших ионов аммония

По полученным данным, указанных на рисунке 2, можно заметить резкий скачок концентрации ионов аммония, не вступивших в реакцию, при повышении избытка хлорида аммония выше 150% от необходимого стехиометрического количества по реакции 3.

Дальнейшее разделение смеси хлорида кальция и хлорида аммония возможно осуществить при

помощи термогидролиза раствора хлористого кальция, а после прокаливанием сухого остатка. Подразумевается термическое разложение хлорида аммония с образованием аммиака и хлороводорода. Возгонка хлорида аммония происходит при температуре выше 337,8°C. При охлаждении реакция идет в обратном направлении.

#### **Заключение.**

Несмотря на перспективность описанных методов, в настоящее время они не решают проблему утилизации фосфогипса по причине малого объема используемых отходов. Разработка технических решений, направленных на переработку фосфогипса, ориентирована на критерии наилучших доступных технологий:

– рациональное использование всех компонентов сырья и энергии, с использованием вторичных энергоресурсов;

– минимальное воздействие на окружающую среду;

– комплексное использование многокомпонентного сырья в малоотходном производстве.

Наиболее выгодным с технологической и экономической точек зрения, является переработка фосфогипса в сульфат аммония и дальнейшая конверсия фосфомела с получением хлорной извести. Такой подход использования фосфомела позволит повысить эффективность и, как следствие, свести количество получаемых отходов в ходе переработки сульфата кальция к минимуму.

#### **Список литературы**

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)., 1974.
2. СТО 24406528-01-2018 Фосфогипс дорожный для строительства дорожных одежд.
3. Сакович А. А., Мечай А. А., Новик М.В. Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминиевую добавку к цементу // Химия и технология неорганических веществ., 2008.
4. Сизяков В. М., Нутрихина С. В., Левин Б. В. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов., 2012.
5. ГОСТ Р 56993-2016 Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Критерии оценки и показатели эффективности средств для обеззараживания питьевой воды
6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. N. 1. С. 13-18
7. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43.DOI: 10.17580/or.2019.04.07
8. ГОСТ 23268.5-78 Методы определения ионов кальция и магния.
9. ГОСТ 33045-2014 Методы определения азотсодержащих веществ.

УДК 620.91; 620.93; 620.98

Рубин Е.М., Прутских М. С., Ермоленко Б.В.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ РОССИИ И СТРАН СНГ В УСЛОВИЯХ ПОСТГЛОБАЛИЗАЦИИ

Рубин Егор Максимович – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии, e-mail: [egor.rubin@list.ru](mailto:egor.rubin@list.ru)

Прутских Максим Сергеевич – аспирант 1-го курса обучения кафедры промышленной экологии

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В рамках проделанной работы проведен анализ и оценка состояния энергетических комплексов России и стран СНГ, а именно, Беларуси, Молдовы, Армении и Азербайджана. Анализ приводит к выводу о крайней зависимости энергетических комплексов стран СНГ от импорта энергоносителей и необходимости проведения оценки потенциалов ВИЭ на их территориях.*

*Ключевые слова: возобновляемая энергетика, топливно-энергетический комплекс,*

## PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF RENEWABLE ENERGY IN RUSSIA AND CIS COUNTRIES IN THE CONDITIONS OF POST-GLOBALIZATION

Rubin E.M., Prutskih M. S. Ermolenko B.V.

*As part of the work done, an analysis and assessment of the state of the energy complexes of Russia and the CIS countries, namely, Belarus, Moldova, Armenia and Azerbaijan, was carried out. The analysis leads to the conclusion about the extreme dependence of the energy complexes of the CIS countries on energy imports and the need to assess the RES potentials in their territories.*

*Keywords: renewable energy, fuel and energy complex,*

### Введение

В современной политике определяющим аспектом превосходства одного государства над другим является энергетический фактор, он же, зачастую, является поводом для манипуляций и давления, во внешнеполитической игре, на промышленный и экономический сектора стран-соседей. Такая значительная роль энергетики объясняется ростом взаимозависимости стран в условиях глобализации [1].

Энергетика много лет выступала в качестве интегрирующего фактора, который должен способствовать взаимовыгодному развитию стран, а также укреплению партнерских отношений. Таким примером может служить энергетическое сотрудничество Российской Федерации и Европейского союза [2]. В настоящее же время энергетическая сфера приобретает все нарастающий конфликтный потенциал. Более развитые страны стремятся обеспечить себе односторонние выгоды за счет менее развитых, но обладающих богатыми недрами, стран. Все чаще в конфликтах, внешнеполитических акциях и дипломатических демаршах видна явная энергетическая составляющая [3]. Помимо этого, нарастающее потребление ресурсов приводит к их истощению, ввиду их невозобновляемости. Все вышеперечисленное вынуждает зависимые государства делать выбор в пользу энерго- и ресурсосберегающей политики: использование вторичного сырья, внедрения ВИЭ в энергетическую структуру и прочее [4]. Установка и эксплуатация объектов ВИЭ, в свою очередь, должна быть оправданна, требует обоснований.

### Материалы исследования

В рамках исследования был проведен анализ энергетической отрасли России и стран СНГ.

#### Россия

Общая выработка электроэнергии в РФ за 2020 год составила 1 047 029,2 кВт·ч, а потребление 1 033 718,9 кВт·ч структура производства представлена на рис 1, а баланс производства и потребления по объединённым энергетическим системам на рис 2.



Рис. 1 Структура производства электроэнергии в РФ в % [5].

Как видно из представленных данных в структуре выработки электрической энергии преобладают ТЭС, помимо этого очевидно, что Российская энергетика не имеет дефицита мощностей, а в некоторых регионах наблюдается

избыток электроэнергии. Все вышесказанное объясняется наличием богатых недр и ориентированностью экономики на экспорт энергоносителей, что провоцирует их активную добычу и быструю транспортировку. Согласно данным, полученных с Enerdata, общая добыча природного газа в России, на 2020 год, составляет 705 млрд. м<sup>3</sup> (2-е место в мире), в то время как импорт составляет 241 млрд. м<sup>3</sup> (1-е место в мире). Помимо этого, Россия также продает порядка 50 млрд. м<sup>3</sup> сжиженного газа.

### Беларусь

В Республике Беларусь по состоянию на 2019 год общая выработка электроэнергии составила 40,451 млрд. кВт \* ч, причем подавляющее количество, 98,3%, электроэнергии вырабатывают тепловые электростанции, таблица 1, при этом 99% всей электрической энергии генерируется путем сжигания природного газа (включая попутный), остальная доля приходится преимущественно на топочный мазут и прочие нетрадиционные виды топлива [6].



Рис. 2 Производство и потребление электроэнергии в РФ по ОЭС, в кВт\*ч. [5].

Таблица 1 Баланс электроэнергии Республики Беларусь, млн. кВт\*ч. [6].

|                             | 2010   | 2015   | 2016   | 2017   | 2018   | 2019   |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Производство (суммарно)     | 34 890 | 34 232 | 33 572 | 34 522 | 38 927 | 40 451 |
| в том числе:                |        |        |        |        |        |        |
| ТЭС                         | 34 844 | 34 073 | 33 331 | 33 930 | 38 386 | 39 755 |
| ГЭС                         | 45     | 111    | 142    | 406    | 324    | 351    |
| ВЭС                         | 1      | 39     | 73     | 97     | 99     | 166    |
| СЭС                         | -      | 9      | 26     | 89     | 118    | 179    |
| Импорт                      | 2 971  | 2 816  | 3 181  | 2 733  | 50     | 32     |
| Экспорт                     | 271    | 194    | 160    | 148    | 1 040  | 2 370  |
| Потребление (суммарно)      | 37 590 | 36 854 | 36 593 | 37 107 | 37 937 | 38 113 |
| в том числе:                |        |        |        |        |        |        |
| Израсходовано организациями | 31 701 | 30 253 | 29 904 | 30 515 | 31 368 | 31 603 |
| Отпущено населению          | 5 889  | 6 601  | 6 689  | 6 592  | 6 569  | 6 510  |

Структура импорта и экспорта энергоносителей Республики показывает, что суммарный импорт энергетических ресурсов за 2020 год составляет порядка 52 672 тысяч тонн условного топлива, из которых на производство энергии затрачивается порядка 18 883 тыс. т. у. т. Оставшиеся энергоносители по всей видимости используются в производстве продуктов переработки нефти, суммарное производство составляет 25 530 тыс. т. у. т. из которых порядка 18 000 экспортируется в виде

дизельного и бензинового топлива. Доля России в структуре импорта Республики Беларусь составляет 56,6 % [6].

### Молдова

Молдова является одним из девяти государств мира, которые, по оценкам—Maplecroft, находятся в группе «экстремального риска» с точки зрения энергетической безопасности. Состояние энергетического сектора Республики Молдова

характеризуется дефицитом производственных мощностей; импортом электроэнергии из Украины и Приднестровья (более 70 %), которая, в свою очередь, получает энергоносители из России; ростом импорта энергетических ресурсов (природного газа с долей в общем балансе импорта более 50 %); большими потерями электроэнергии и тепловой энергии (более 20 %); износом энергетического оборудования [7]. Порядка 60 % всей сгенерированной энергии Молдовы отпускается населению на промышленный сектор приходится всего 9% общего энергетического объема [8].

### Армения

Структура энергетического баланса Армении не претерпевала значительных изменений со времен советского периода. Энергетика базируется на трех составляющих: атомная, тепловая и гидроэнергетика, вклад каждой из составляющих в генерацию энергии также остался практически неизменен и составляет 40%, 40% и 20% соответственно [9]. Страна не испытывает дефицита мощностей, однако также, как и Молдова не имеет собственных источников энергоносителей и вынуждена проводить их импорт. Основным поставщиком энергоносителей в Армению является Россия, доля страны в импорте данной группы товаров составляет 75,5, а основными товарами являются природный газ и жидкое топливо [9].

### Азербайджан

Топливо-энергетический комплекс страны отличается от вышеперечисленного наличием в нем собственных энергоносителей, по данным за 2015 год добыча нефти составила 860 тысяч баррелей, добыча газа за 2020 составила 37 140 млн. м<sup>3</sup>. ТЭС в выработке электроэнергии в стране составляет порядка 83,7% [10]. Согласно данным топливного баланса страны, экономика ориентирована на экспорт, в 2020 году было произведено 91 461 тыс. т. у. т. из которых 60 913 тыс. т. у. т. были экспортированы (66,6%). Основным покупателем Азербайджанских энергоносителей являются страны Евросоюза, их доля составляет порядка 90 %.

### Заключение

Во многих странах существуют инициативы и национальные цели касающиеся внедрения ВИЭ в структуру энергетики, так, например, в Российской Федерации существует «Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года», которая подразумевает увеличение доли ВИЭ в структуре выработки энергии на 0,5% в год [11]. Аналогичные документы существуют и в других странах СНГ, их основная задача – стимулирование и пособничество для внедрения ВИЭ. Помимо этого, существуют и законодательные стимулы внедрения ВИЭ, законы содержат информацию о возможностях получения льгот, а также предусматривают механизмы поддержки производства электрической энергии на базе объектов ВИЭ, в России таким

законом является Федеральный закон от 26.03.2003 № 35-ФЗ «Об электроэнергетике».

Стимулирование строительства ВИЭ, однако, не является исчерпывающей базой для их быстрого и грамотного внедрения. Существующая проблема к подходу оценке потенциала ВИЭ является «краеугольным камнем», отягощающим процесс интеграции ресурсо- и энергосберегающей политики в государство. По существу, проблема кроется в разнообразии подходов и сложности оценки полученных значений, так, например, для ветряной и солнечной энергии наиболее разумно проводить расчет потенциалов точно, с шагом 0,5 – 1 градус, или на единицу используемой площади поверхности ветряка и солнечной панели, в некоторых ситуациях имеет смысл проводить оценку потенциала из расчета на одну энергетическую установку. В случае определения потенциалов коммунальных отходов или биотоплив оценку имеет смысл проводить из расчета на административную единицу.

Другим преимуществом потенциалов является возможность их оценки в различных размерностях, так, например, потенциалы бывают:

- Электроэнергетический – соответствует количеству энергии в кВт\*ч, получаемой при использовании объекта ВИЭ;
- Теплоэнергетический – оценивает количество тепловой энергии в Гкал, которое можно получить при использовании источника возобновляемой энергии;
- Ресурсосберегающий – имеет выражение либо т/г, либо 1000 м<sup>3</sup>/г или стоимостное выражение руб./год. Характеризует количество или стоимость топлива: мазута, газа, дизельного топлива, угля, которое пришлось бы использовать для получения того же количества энергии традиционными методами;
- Экологический – оценивает величину предотвращенных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, имеет выражение в т/год или руб./год в случае оценки предотвращенного экологического ущерба.

Возможность гибкого подхода и повсеместного наличия источников возобновляемой энергии являются причиной перспективности данного направления практически в любых странах, особенно в тех, которые зависимы от импорта энергоносителей и не имеют свои собственных источников сырья.

### Список литературы

1. Тенденции развития энергетического сотрудничества РФ и стран СНГ в условиях европейских санкций / Л. А. Чернышева, А. С. Чернышев, Ш. Ван, Ч. Ши // Молодежь и XXI век - 2020: Материалы 10-й Международной молодежной научной конференции. В 4-х томах, Курск, 19–20 февраля 2020 года / Ответственный редактор А.А. Горохов. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2020. – С. 321-325. – EDN ТНТQYВ.

2. Чернышёв А.С. Государственно-частное партнёрство в электроэнергетике // Энергетическая безопасность : сборник научных статей II Международного молодёжного конгресса. – 2017. – С.49
3. Шакиров Э., Пенковцев Р. В. ОТНОШЕНИЯ РФ И ЕС В ОБЛАСТИ ЭНЕРГЕТИКИ // Человеческий капитал. – 2021. – №. 5. – С. 11-21.
4. Чернышёв А.С., Мордвинов С.Е. Перспективы развития альтернативной энергетики // Проблемы и перспективы развития России: молодёжный взгляд в будущее : сборник научных статей 2-й Всероссийской научной конференции. Юго-Западный государственный университет; Московский политехнический университет; Рязанский государственный агротехнический университет имени П.А. Костычева. – 2019. – С.212
5. [Электронный ресурс] Отчет о функционировании ЕЭС России в 2020 г. URL:[https://www.soups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2021/ups\\_rep2020.pdf](https://www.soups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2021/ups_rep2020.pdf).
6. Энергетический баланс Республики Беларусь: стат. сб. / Нац. стат. ком. Респ. Беларусь. Минск, 2020. 152 с.
7. Офицеров-Бельский, Д. В. Проблемы энергетической безопасности Республики Молдова / Д. В. Офицеров-Бельский // Россия и новые государства Евразии. – 2020. – № 1(46). – С. 146-156. – DOI 10.20542/2073-4786-2020-1-146-156.
8. Энергетический баланс Республики Молдова стат. сб. / Нац. стат. ком. Респ. Молдова. Кишинэу, 2019. 55 с.
9. Момджян, М. Б. Развитие возобновляемой энергетики в РА как фактор развития инновационных экосистем / М. Б. Момджян, В. А. Саакян // Управление инновационной экосистемой региона и коммерциализацией нововведений. Организационное, аналитическое и информационно-документационное сопровождение деятельности инфраструктуры: Сборник трудов V Всероссийской (национальной) научно-практической конференции с международным участием, Краснодар, 24–29 мая 2021 года / Отв. редактор В.В. Ермоленко. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2021. – С. 128-135.
10. [Электронный ресурс] Министерство энергетики Азербайджана URL: <https://minenergy.gov.az/>
11. [Электронный ресурс] Энергетическая стратегия России на период до 2035 года URL: <https://minenergo.gov.ru/view-pdf/1026/119047>.

УДК 628.345:628.316.13

Юртаева А.А., Жильцова Е.Е., Костылева Е.В., Зиновеев Д.В., Грудинский П.И.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Юртаева Анфиса Александровна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;

[anfisayurtaeva@mail.ru](mailto:anfisayurtaeva@mail.ru).

Жильцова Екатерина Евгеньевна – магистрант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Костылева Елена Валерьевна – кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Зиновеев Дмитрий Викторович – младший научный сотрудник лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, д.49.

Грудинский Павел Иванович – младший научный сотрудник лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, д.49.

*В статье рассмотрен способ комплексной переработки отхода производства глинозема красного шлама, включающий высокотемпературный обжиг, магнитную сепарацию и выщелачивание соляной кислотой под давлением, с получением растворов, которые в дальнейшем возможно использовать в качестве комплексных коагулянтов для очистки сточных вод. Применение полученных коагулянтов показало эффективность очистки для двух видов сточных вод более 90% по показателю взвешенных веществ и более 70% по показателю цветности.*

*Ключевые слова: коагуляция, красный шлам, гидрометаллургия, очистка сточных вод*

## STUDY OF THE EFFICIENCY OF COMPLEX COAGULANTS BASED ON RED MUD FOR INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

Yurtaeva A.A.<sup>1</sup>, Zhiltsova E.E.<sup>1</sup>, Kostyleva E.V.<sup>1</sup>, Zinoveev D.V.<sup>2</sup>, Grudinsky P.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> A.Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russian Federation

*The article discusses a method for the complex processing of red mud, including high-temperature reductive roasting, magnetic separation and hydrochloric acid leaching under pressure, to obtain solutions that can later be used as coagulants for wastewater treatment, as well as their effectiveness. Application of the obtained coagulants showed the efficiency of purification for two types of wastewater of more than 90% when removing suspended solids and more than 70% when removing UV 254.*

*Key words: coagulation, red mud, hydrometallurgical processing, wastewater treatment*

### Введение

Накопление большого количества промышленных отходов в процессах производства черных и цветных металлов стимулирует исследователей по всему миру искать новые и совершенствовать известные методы их переработки. При получении глинозема по методу Байера обработкой исходного минерального сырья боксита высококонцентрированным раствором гидроксида натрия после отделения целевого раствора алюмината натрия остается твердая нерастворимая часть, называемая красным шламом, реже бокситовым остатком, или бокситовыми хвостами. При получении 1 т продукции в отвал сбрасывается от 0,8 до 1,5 т красного шлама [1]. Данный отход представляет значительную экологическую опасность за счет своих высоких показателей дисперсности и рН [2]. При этом красный шлам содержит ряд ценных элементов (железо, алюминий, титан и скандий), что делает его перспективным источником для производства

широкого спектра таких продуктов, как адсорбенты, пигменты и коагулянты [3-5].

В настоящее время для очистки промышленных сточных вод широко используются коагулянты на основе алюминия или железа, ввиду их низкой стоимости и высокой эффективности. При этом, несмотря на широкое распространение, данные реагенты имеют известные существенные недостатки [6]. В последнее время все чаще встречается информация о перспективности применения комплексных коагулянтов на основе алюминия, железа и титана, которые способны обеспечить не только высокую эффективность очистки в широком диапазоне значений рН, но и более высокую скорость фильтрации [7-10]. При этом себестоимость подобных комплексных коагулянтов, полученных из промышленных отходов, будет гораздо ниже, чем при использовании в качестве источника природного сырья. Основной целью данной работы являлась оценка эффективности использования комплексных коагулянтов, полученных в результате

солянокислотного автоклавного выщелачивания немагнитных хвостов процесса переработки красного шлама.

### Экспериментальная часть

Переработку красного шлама Богословского алюминиевого завода осуществляли путем его высокотемпературного восстановительного обжига с каменным углем в качестве восстановителя в течение

60 минут при температуре 1300 °С и последующей мокрой магнитной сепарацией с напряженностью магнитного поля 0,1 Тл. Химический состав образца немагнитных хвостов представлен в таблице 1. Исследование проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре PANalytical AXIOSmax Advanced (Нидерланды).

Таблица 1. Химический состав образца немагнитных хвостов продукта переработки красного шлама

| масс. % |      |      |      |      |      |      |      | мг/кг |     |      |     |     |     |     |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Fe      | Si   | Al   | Ti   | Ca   | Mg   | Na   | P    | Zr    | Sc  | Y    | Nd  | Ce  | La  | Pr  |
| 2,6     | 10,1 | 16,7 | 6,16 | 18,2 | 1,59 | 1,24 | 0,07 | 626   | 340 | 1100 | 760 | 655 | 670 | 147 |

Солянокислотное выщелачивание проводили в лабораторном автоклаве P2004 (Китай) при следующих условиях: соотношение жидкость (20 % соляная кислота) - твердое вещество (немагнитные хвосты) равно 11; скорость перемешивания - 350 об/мин; нагрев до необходимой температуры - 20-25 мин; выдержка при температурах 150, 170, 190 и 210 °С - 60 мин. Маточный раствор отделяли от твердого остатка вакуумной фильтрацией. Содержание элементов в маточных растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Elan 9000, PerkinElmer (США) (таблица 2).

Таблица 2. Химический состав маточных растворов автоклавного солянокислотного выщелачивания

| Элемент (мг/л) | Температура (°С) |       |       |       |
|----------------|------------------|-------|-------|-------|
|                | 150              | 170   | 190   | 210   |
| Na             | 2167             | 1928  | 2065  | 1906  |
| Fe             | 2825             | 2005  | 1761  | 1684  |
| Al             | 12373            | 11806 | 13155 | 12098 |
| Si             | 12               | 18    | 9     | 12    |
| Ti             | 3320             | 2370  | 1880  | 1500  |

В качестве коагулянта использовали разбавленные маточные растворы, полученные при температуре 190 °С (максимальное содержание соединений алюминия). Исследования проводили на образцах реальных сточных вод пластик-перерабатывающего производства (2 типа воды, различающиеся по времени работы в цикле мойки).

Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP Scientifica FC4S. Время быстрого перемешивания при скорости 150 об/мин составляло 2 минуты; время медленного перемешивания при скорости 10 об/мин – 8 минут, отстаивание - 30 минут.

Эффективность процесса очистки оценивалась по изменению содержания взвешенных веществ (мутности) и показателю цветности, их определяли в соответствии с методиками [11, 12]

Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

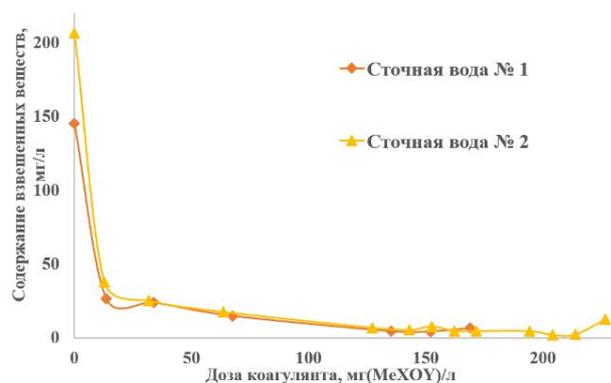


Рис. 1 Влияние дозы коагулянта на содержание взвешенных веществ в обработанной воде

Как видно, снижение содержания взвешенных веществ в воде более чем на 80% наблюдалось уже при использовании малых доз всех коагулянтов для обеих исследованных сточных вод. Такая же картина наблюдалась и при использовании для очистки сточных вод линии мойки процесса переработки пленочных полимерных материалов традиционными коагулянтами [13]. Это можно объяснить значительной крупностью быстрооседающих частиц. Эффективные дозы коагулянтов по сумме оксидов алюминия, железа и титана составили, соответственно, 135 и 204 мг/л. Эффективность очистки при этом достигала порядка 96-99%.

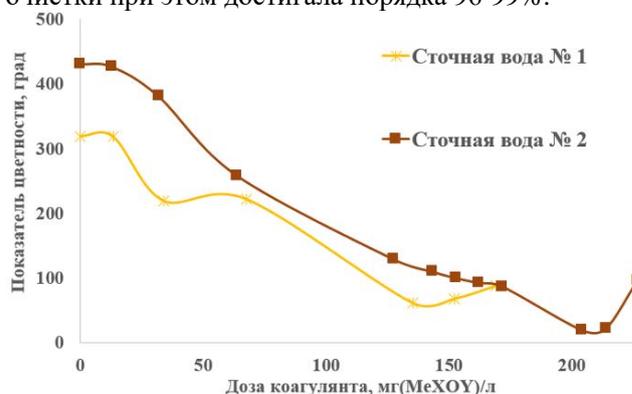


Рис. 2 Влияние дозы коагулянта на показатель цветности в обработанной воде

Несмотря на высокие показатели очистки по взвешенным веществам, показатели цветности (рисунок 2), как и в работе [13] снижались менее интенсивно. Эффективность составила около 80% для сточной воды № 1 и 96% для сточной воды № 2 при выбранных ранее эффективных дозах по взвешенным веществам. Данная зависимость может быть обусловлена процессами комплексообразования с органическими компонентами сточных вод и наличием окрашенных веществ, которые затруднительно удалить в процессе коагуляции.

### Заключение

Растворы комплексных коагулянтов, полученные в результате последовательных процессов высокотемпературного восстановительного обжига красного шлама, мокрой магнитной сепарации и автоклавного выщелачивания немагнитных хвостов соляной кислотой, показали достаточно высокую эффективность при очистке исследованных сточных вод.

### Список литературы

1. Wang S, Jin H, Deng Y, Xiao Y. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – V. 289. – P. 125136.
2. Alam S., Das B.K., Das S.K. Dispersion and Sedimentation Characteristics of Red Mud // *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. American Society of Civil Engineers. – 2018. – V. 22, № 4. – P. 04018025.
3. Ali I., Asim M., Khan T.A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – V. 113. – P. 170-183.
4. Carneiro J. et al. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge // *Waste Management*. – 2018. – V. 80. – P. 371-378.
5. Ni F. et al. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal

from aqueous solutions // *Journal of Water Process Engineering*. – 2015. – V. 6. – P. 158-165.

6. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Purification of circulating and wastewater in metallurgical industry using complex coagulants // *CIS Iron and Steel Review* – 2019. – V. 18. – P. 72-75.

7. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment // *CIS Iron and Steel Review*. – 2020. – V. 20. – P. 66–69.

8. Gan Y. et al. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 406. – P. 126837.

9. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов / *Материалы 8-й международной научно-технической конференции Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства – Омск: Изд-во ОмГТУ, – 2018. – С. 209-210.*

10. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // *Изв. вузов. Химия и хим. технология* – 2019. – Т. 62, № 10. – С. 140-146.

11. ПНД Ф 14.1:2:4.213-05. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину. М. : 2005.

12. ГОСТ 31868-2012. Вода. Методы определения цветности: принят и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 15.11.2012. № 42: дата введения 2014-01-01. (Дата обращения 06.05.2022). URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200097407> – Текст: электронный.

13. Горохова М.В., Байкова М.А., Костылева Е.В. Реагентная очистка сточных вод процесса вторичной переработки пластических масс // *Сб. науч. тр. Успехи в химии и химической технологии*. – Т. XXV, № 12 (247). – С. 54-56.

УДК 628.31

Соловьев К.Д.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЛИНИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНОЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТАРЫ

**Соловьев Константин Дмитриевич** – бакалавр 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: kostya.solovyov2012@yandex.ru; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Основной задачей данной работы является снижение общей минерализации сточной воды линии переработки полимерной тары из-под сельскохозяйственных удобрений. Исследуемая вода имела существенные превышения по содержанию фосфат, сульфат, и нитрат анионов, а также содержала катионы аммония, калия и натрия. Снижение минерализации производили осаждением при помощи оксида магния. Установлено, что реакция осаждения фосфат- и аммоний ионов в форме магний-аммоний фосфата позволяет значительно (70 %) снизить минерализацию технологической воды и увеличить количество циклов ее использования.*

**Ключевые слова:** минерализация, полимерная тара, магний-аммоний фосфат

## WASTEWATER TREATMENT OF POLYMERIC AGRICULTURAL PACKAGING PROCESSING LINE

Solovyov K. D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The main objective of this work is to reduce the total salinity of wastewater from the line for processing polymer containers of agricultural fertilizers. The studied water had significant excesses in the content of phosphate, sulfate, and nitrate anions, as well as ammonium, potassium and sodium cations. Mineralization was reduced by precipitation using oxide of magnesium. It has been established that the precipitation reaction of phosphate and ammonium ions in the form of magnesium-ammonium phosphate makes it possible to significantly (70%) reduce the mineralization of process water and increase the number of cycles of its use.*

**Keywords:** mineralization, polymer packaging, magnesium-ammonium phosphate

### Введение

Основным принципом работы промышленного эколога является фраза Фрэнка Ллойда Райта «Думай глобально – делай локально». Наиболее практичный и экономически выгодный способ – это возвращение отхода после определенной обработки обратно в цикл производства.

В большинстве хозяйственных или промышленных производств вода является неотъемлемой частью производственного цикла. В рамках работы рассматривается частный случай использования воды на производстве по переработке полимерной сельскохозяйственной тары. Высокий уровень минерализации воды на выбранном производстве будет связан с наличием остатков хорошо растворимых фосфатных и азотных удобрений в перерабатываемой таре, и по его достижению определенной минерализации (порядка 25 – 30 г/л) дальнейшее использование данной воды в цикле мойки становится невозможным. Очевидно, что оборотная и сбросная вода требует определенной очистки, для ее последующего применения или сброса в канализационную сеть. Сброс очищенной воды может оказать существенное влияние на окружающую среду и в значительной мере интенсифицировать процессы эвтрофикации водоемов.

Наиболее распространенным способом очистки сточных вод является физико-химический метод, основанный на коагуляции примесей при помощи неорганических электролитов на основе солей

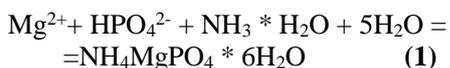
алюминия или железа. Данный метод позволяет эффективно производить очистку от мелкодисперсных частиц, но имеет свои минусы, основным из которых является значительно количество трудноутилизируемого осадка, что в свою очередь создает проблему накопления и утилизации отходов [1]

Накопленные отходы под действием кислых атмосферных осадков могут растворяться и просачиваться сквозь защитные экраны хранилища, что в свою очередь приведет к включению металлов (алюминия/железа) в геохимические циклы [2]. Помимо этого, метод коагуляции не позволяет осаждать ионы аммония, также обуславливающие повышенную минерализацию исследуемой воды. [3-4]

### Материалы и методы исследования

Целью данной работы является оценка возможности снижения минерализации воды при помощи осаждения входящих в ее состав фосфат и аммоний ионов в форме сложного соединения. В качестве основных критериев для выбора осадителя были выбраны: минимизация негативного воздействия осадителя на окружающую среду и возможность практического использования, образующегося в ходе очистки осадка.

В качестве наиболее логичного варианта для осаждения анионов можно предложить соединения  $Mg^{2+}$ , так как магний способен связывать одновременно аммоний и фосфат ионы в магний-аммоний фосфат (реакция 1).



Для максимального снижения минерализации необходимо подобрать оптимальный уровень pH, при котором эффективность осаждения выбранных анионов будет наибольшей.

Определение содержания фосфат-ионов проводили фотометрически в соответствии с методикой на спектрофотометре ЗОМС [5]

Определение минерализации растворов и общей минерализации анализируемой воды проводили согласно ГОСТ 18164-72 Метод определения содержания сухого остатка. [6]

В качестве модельной системы был использован водный раствор, содержащий  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , который осаждали раствором сульфата магния при различных значениях pH.

- Содержание фосфат ионов в модельном растворе: 710 мг/л
- Концентрации  $\text{MgSO}_4$  используемые для осаждения равны 1:1, 1,1:1 и 1,25:1 от стехиометрии реакции (1)

Готовые растворы, содержащие гидрофосфат аммония и сульфат магния при помощи 10% NaOH и 1 М раствора HCl доводили до pH 7-11. Контроль pH осуществляется при помощи pH-метра. Затем растворы фильтруют от образовавшегося белого осадка и анализируют на содержание фосфат ионов. [5]

Наиболее разумным выходом с учетом описанных выше ограничений при работе с реальной сточной водой (предотвращение вторичного загрязнения воды сульфат-анионом) является использование оксида магния. Необходимо также отметить возможность потенциального получения магний-аммоний фосфата в гидратированном виде, который после просушки является ценным минеральным удобрением, что в свою очередь позволит минимизировать количество образующихся отходов. [7]

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований была проведена оценка влияния уровня pH на эффективность снижения концентрации фосфат-ионов. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике рис. 1.

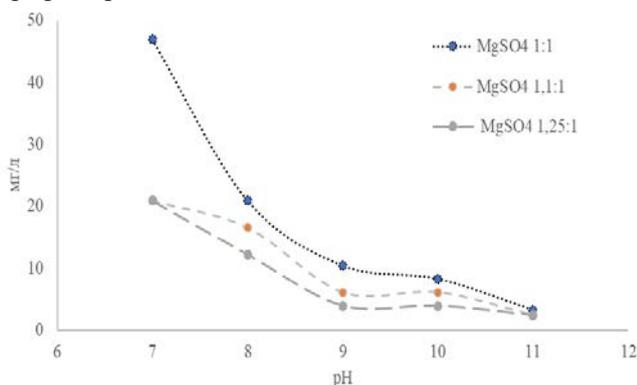


Рис. 1 Зависимость содержания фосфат-ионов от pH после осаждения раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при помощи различных концентраций  $\text{MgSO}_4$

Изданных представленных на графике рис. 1 видно, что «плато» в содержании фосфат-ионов после осаждения достигается при pH = 9-10, следовательно, это значение pH является оптимальным для проведения процесса осаждения [8]. Дальнейшее увеличение уровня pH не позволило снизить концентрацию фосфата ниже, при этом наблюдалось вторичное загрязнение модельной воды катионами магния, что окажет негативное влияние на минерализацию.

Следующим этапом исследований стала оценка возможности использования плохорастворимого оксида магния в качестве реагентов-осадителей для очистки реальной сточной воды линии мойки полимерной тары сельхоз удобрений (завод переработки полимеров Калужская область).

Содержание основных загрязняющих веществ в сточной воде:

- Общая минерализация воды: 29,7 г/л;
- Содержание фосфат ионов: 15,4 г/л;
- Исходное значение pH 4,2, значение pH после коррекции = 9

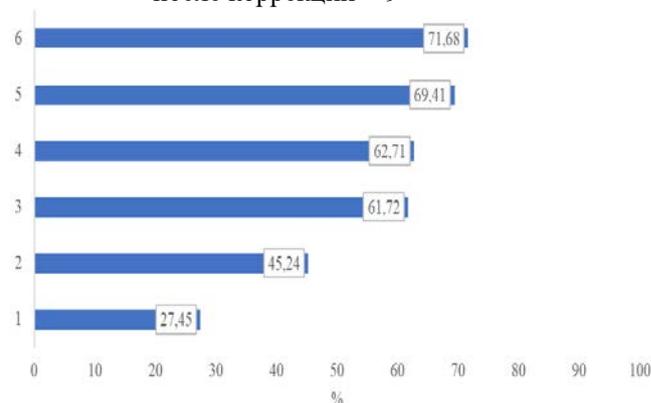


Рис. 2 Эффективность снижения минерализации в % при разных кратностях избытка  $\text{MgO}$  в зависимости от стехиометрии (реакция 1) 1 – 1,5 кратный; 2 – 3 кратный; 3 – 6 кратный; 4 – 7,5 кратный; 5 – 9 кратный; 6 – 10,5 кратный

По данным графика на рис. 2 видно, что эффективность снижения минерализации при помощи  $\text{MgO}$  значительно выше, чем при использовании сульфата магния. Для  $\text{MgO}$  при 10,5 кратном избытке эффективность снижения показателя минерализации достигает >70%. Остаточная минерализация воды при максимальной эффективности очистки не превышала 10 г/л, что согласно данным предварительных расчетов позволило продлить время использования воды на 60 – 80 циклов мойки (каждый цикл равен 1 часу).

Не менее важным является тот факт, что в случае сброса предварительно деминерализованной воды в городской коллектор штрафные санкции со стороны водоканала также будут снижены на 70 %.

### Заключение

Использование в качестве реагента-осадителя  $\text{MgO}$  позволяет эффективно осаждать из воды фосфат и аммоний ионы (реакция 1), что объясняет его высокую эффективность в процессах снижения минерализации воды. При достижении концентрации

MgO 9.0 и 10,5 кратный избыток от стехиометрии реакции (1) эффективность в осаждении MgO остается постоянной, что говорит о выходе процесса на стадию плато. Данное явление объясняется почти полным осаждением фосфат ионов в растворе. Дальнейшее повышение концентрации MgO с целью снижения минерализации не имеет смысла, поскольку сульфат и нитрат ионы, составляющие остальную часть минерализации не осаждаются MgO.

Предлагаемая технология осаждения может быть реализована с использованием различных магниесодержащих отходов (например, бруситсодержащий отход производства периклаза [9-10]), что позволит дополнительно повысить природоохранный эффект.

**Научный руководитель к.т.н., доц. каф.  
промышленной экологии Кузин Евгений  
Николаевич**

#### Список литературы

1. Перельгин Ю. П., Гришин Б. М., Титов Е. А., Осипова Н. Н. Реагентная очистка сточных вод дрожжевого завода от фосфат-ионов и ионов аммония // Региональная архитектура и строительство. 2019. N. 3. С. 170.
2. Витковская С. Е., Шилова Ю. О., Малюхин Д. М. Оценка потенциальной экологической опасности

фильтрационных вод полигонов твердых коммунальных отходов Ленинградской области // Агрохимия. 2019. N. 1. С. 1-7.

3. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами М.: Наука, 1977. 356 с.

4. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ», 2008. 272 с.

5. ГОСТ 18309-2014 Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ.

6. ГОСТ 18164-72 Метод определения содержания сухого остатка.

7. Ю.П. Перельгин, Б.М. Гришин, Е.А. Титов, Н.Н. Осипова Указ. соч. С. 172.

8. Moh Moh Thant Zina, Diwakar Tiwarib, Dong-Jin Kim Maximizing ammonium and phosphate recovery from food wastewater and incinerated sewage sludge ash by optimal Mg dose with RSM // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020. N. 86. С. 136.

9. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. N. 1. С. 13-18

10. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксидсодержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019. N 4. С. 38-43.

УДК 579.64+632.4

Писаревская В.А., Журавлева А.С., Минич М.В., Бехбудзада Н.Б., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА РОСТ ГРИБОВ РОДА TRICHODERMA В УСЛОВИЯХ ЗАЩИЩЕННОГО ГРУНТА

Писаревская Виолетта Алексеевна, бакалавр 4-го года обучения кафедры биотехнологии; pisarevskaya viola@mail.ru.

Журавлева Александра Сергеевна, магистрант 2-го года обучения кафедры биотехнологии;

Минич Мария Владимировна, аспирант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

Бехбудзада Нурлан Башир-оглы, аспирант 4-го года обучения кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович, ассистент кафедры биотехнологии;

Марквичёв Николай Семёнович, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрено влияние, оказываемое различными внешними факторами на рост некоторых представителей рода Trichoderma. В качестве исследуемых факторов были выбраны показатель pH, соленость среды, концентрация источника углерода, концентрация минеральных компонентов в среде и наличие некоторых фунгицидов.*

*Ключевые слова: Trichoderma; внешние факторы; скорость роста; сельское хозяйство.*

## INFLUENCE OF EXTERNAL FACTORS ON THE GROWTH OF FUNGI OF THE GENUS TRICHODERMA IN PROTECTED GROUND

Pisarevskaya V.A., Zhuravleva A.S., Minich M.V., Behbudzada N.B., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the influence exerted by various external on the growth of some representatives of the genus Trichoderma. The pH index, the salinity of the medium, the concentration of the carbon source, the concentration of mineral components in the medium, and the presence of some fungicides were chosen as the factors under study.*

*Key words: Trichoderma; external factors; growth rate; agriculture.*

### Введение

Грибы рода *Trichoderma* широко применяются во многих отраслях биотехнологической промышленности. Одна из наиболее широких областей применения — сельское хозяйство [1]. Грибы рода *Trichoderma* являются эффективными агентами биологического контроля за счет высокой скорости метаболизма субстрата и роста на экссудатах растений, а также за счет способностей к микопаразитизму и фитостимулированию [2]. Таким образом, *Trichoderma spp.* способны контролировать численность фитопатогенных микроорганизмов в прикорневой зоне и стимулировать защитные механизмы растений [3], что делает их перспективным объектом для дальнейшего использования в сельском хозяйстве.

В сельском хозяйстве применяется два основных метода выращивания культур — в открытом и закрытом грунте. В открытом грунте растения более подвержены влиянию окружающей среды, поскольку рядом нет защитных сооружений. В закрытом грунте некоторые параметры, например, влажность субстрата, интенсивность освещения и состав микробного сообщества в субстрате в той или иной степени контролируются. Но зафиксировать все параметры невозможно. К тому же, не все факторы, влияющие на растения, имеют природное происхождение, так как существуют различные удобрения, подкормки, фунгициды и другие вещества, вносимые человеком. Все они так или

иначе могут оказывать влияние на микробное сообщество, сформированное в субстрате.

Для применения в качестве агента биологического контроля *Trichoderma spp.* должны обладать повышенной устойчивостью к некоторым внешним факторам, влияющим на их рост. Если в изменившихся условиях фитопатоген, обитающий рядом с прикорневой зоной, оказывается более приспособлен к среде, чем *Trichoderma spp.*, вероятность распространения бактериального или грибного заражения в разы повышается [4].

В условиях закрытого грунта концентрация экссудатов в прикорневой зоне значительно меняется по мере роста растения. Вместе с изменением концентрации и состава экссудатов может меняться и показатель pH — в том числе за счет растительных экссудатов [5]. Значение pH во многом оказывает влияние на состав почвенной микрофлоры [6]. Контролировать эти динамические факторы довольно сложно.

Соленость среды, как и концентрация минеральных компонентов, может зависеть от поливного раствора, орошающего субстрат: от его состава, интенсивности орошения и объема орошающих вод. Фунгициды — еще один пример абиотического фактора, значительно влияющего как на фитопатогенную микрофлору, так и на нейтральную или положительную.

Целью данного исследования являлось изучение влияния таких параметров как концентрация источника углерода, показатель pH, соленость среды,

наличие минеральных солей и фунгицидов в среде на скорость роста некоторых представителей рода *Trichoderma*.

### Экспериментальная часть

Для изучения влияния различных факторов на рост *Trichoderma spp.* проводили поверхностное культивирование штаммов *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma harzianum* F2009, *Trichoderma longibrachiatum* F2124 на агаризованных средах. Штаммы были предоставлены кафедрой биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева и не являются патогенными.

Для проведения эксперимента подготавливали несколько модифицированных сред, моделирующих экссудаты растения. Основываясь на предыдущих исследованиях [7], в качестве стандартной среды, моделирующей экссудаты растения, применяли среду следующего состава: фруктоза – 0,1 г/л; янтарная кислота – 0,1 г/л; яблочная кислота – 0,1 г/л; лимонная кислота – 0,1 г/л; дрожжевой экстракт – 0,1 г/л; агар – 20 г/л. Суммарная концентрация углеродсодержащих веществ составляла 0,5 г/л. Ранее было показано [8], что исследуемые штаммы способны к росту на среде данного состава.

При исследовании зависимости скорости роста *Trichoderma spp.* от концентрации экссудатов в среде готовили среды, моделирующие экссудаты растения, со следующей суммарной концентрацией углеродсодержащих веществ: 0 г/л; 0,25 г/л; 0,5 г/л. Выбор таких концентраций обусловлен наличием градиента экссудатов в почве [9] и моделирует скорость роста *Trichoderma spp.* по мере удаления от зоны ризосферы.

При исследовании зависимости скорости роста *Trichoderma spp.* от показателя pH готовили среды, моделирующие экссудаты, с суммарной концентрацией углеродсодержащих компонентов 0, 5 г/л и показателем pH 5, 6 и 7. Данные показатели pH являются наиболее близкими к pH в верхнем слое почвы, где развиваются грибы *Trichoderma spp.*

При исследовании зависимости скорости роста *Trichoderma spp.* от солёности среды готовили среды, моделирующие экссудаты, с суммарной концентрацией углеродсодержащих компонентов 0, 5 г/л и концентрацией NaCl в среде, равной: 0 г/л; 5 г/л; 10 г/л. В закрытом грунте концентрация NaCl обычно очень низкая, однако может повышаться из-за неправильного полива.

При исследовании зависимости скорости роста *Trichoderma spp.* от концентрации минеральных компонентов в среде готовили среды, моделирующие экссудаты, с суммарной концентрацией углеродсодержащих компонентов 0, 5 г/л. В контрольный вариант не вносили дополнительных компонентов, в экспериментальный вносили минеральные соли для огурца следующего состава (г/л): Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,6963; KNO<sub>3</sub> – 0,5407; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – 0,0492; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,1269; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,17; Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,2223; MnSO<sub>4</sub> – 0,0017; ZnSO<sub>4</sub> – 0,0015; CuSO<sub>4</sub> – 0,0003; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 0,0028. Данные

минеральные компоненты были выбраны в связи с тем, что зачастую вносятся в субстрат вместе с поливным раствором.

При исследовании зависимости скорости роста *Trichoderma spp.* от наличия фунгицидов готовили среды, моделирующие экссудаты, с суммарной концентрацией углеродсодержащих компонентов 0, 5 г/л и добавлением одного из следующих фунгицидов: Стрекар, Страйк форте, Свитч. Выбор фунгицидов обусловлен их популярностью для применения в закрытом грунте.

В каждую из сред добавляли агар в концентрации 20 г/л. Все среды автоклавировали 30 минут при 1 ати, а затем разливали в стерильные чашки Петри. Объем среды в одной чашке составлял 20 мл. После полного застывания агара методом укола засеивали следующие штаммы *Trichoderma*: *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma harzianum* F2009, *Trichoderma longibrachiatum* F2124. Засевали так, чтобы расстояние от места посева до края чашки Петри не превышало 2 см, а расстояние между штаммами было одинаковым. Чашки ставили в термостат при температуре 28°C и культивировали в течение 5 дней. Каждые сутки сравнивали макроморфологию выросших колоний и измеряли их диаметр. Скорость роста в экспоненциальной фазе рассчитывали по формуле (1), где d – диаметр колонии в момент измерения, мм; τ – время между посевом и моментом измерения, ч; w – скорость роста, мм/ч.

$$w = \frac{d}{\tau} (1)$$

Имея данные о диаметральном размере и скоростях роста колоний *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma harzianum* F2009 и *Trichoderma longibrachiatum* F2124, строили гистограммы зависимостей скорости роста от концентрации веществ, моделирующих экссудаты (рис.1), показателя pH (рис.2), содержания NaCl в среде (рис.3), а также гистограммы, показывающие влияние наличия минеральных солей и фунгицидов в среде на скорость роста (рис.4-5).

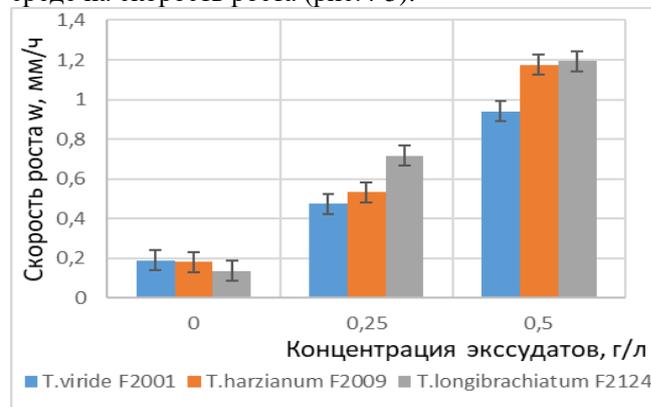


Рис. 1. Зависимость скорости роста *Trichoderma spp.* от концентрации веществ, моделирующих экссудаты, при поверхностном культивировании.

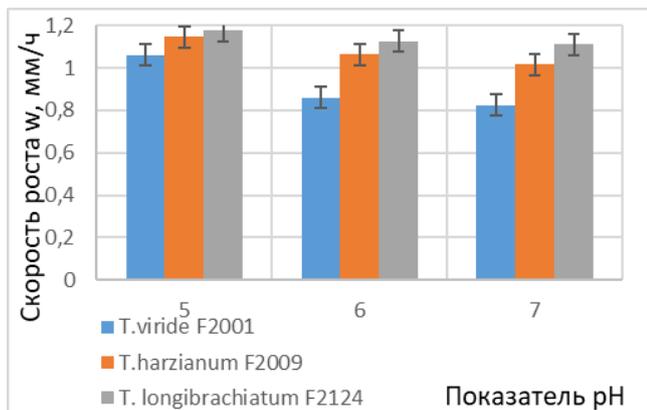


Рис. 2. Зависимость скорости роста *Trichoderma* spp. от показателя pH при поверхностном культивировании на среде, моделирующей экссудаты *Cucumis sativus*.

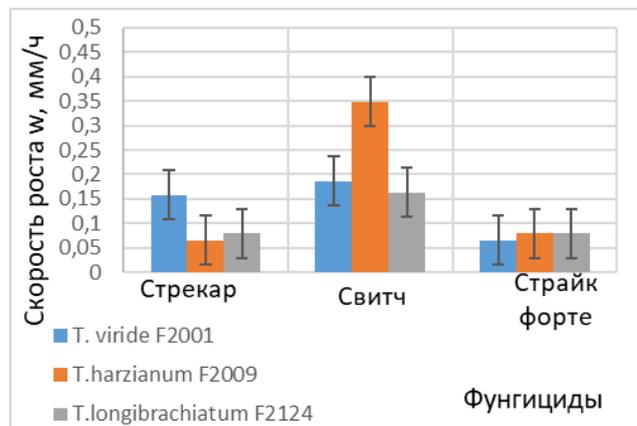


Рис. 5. Зависимость скорости роста *Trichoderma* spp. от наличия фунгицидов при поверхностном культивировании на среде, моделирующей экссудаты *Cucumis sativus*.

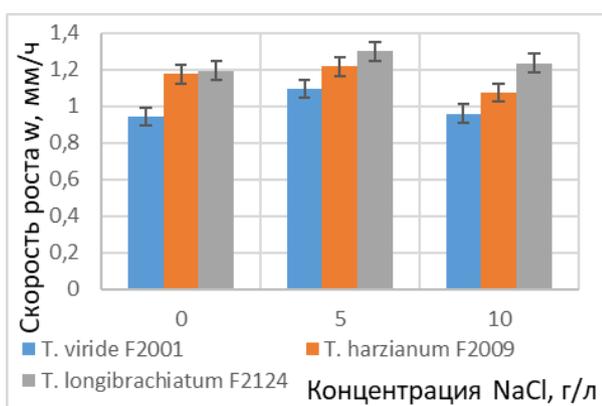


Рис. 3. Зависимость скорости роста *Trichoderma* spp. от концентрации NaCl при поверхностном культивировании на среде, моделирующей экссудаты *Cucumis sativus*.

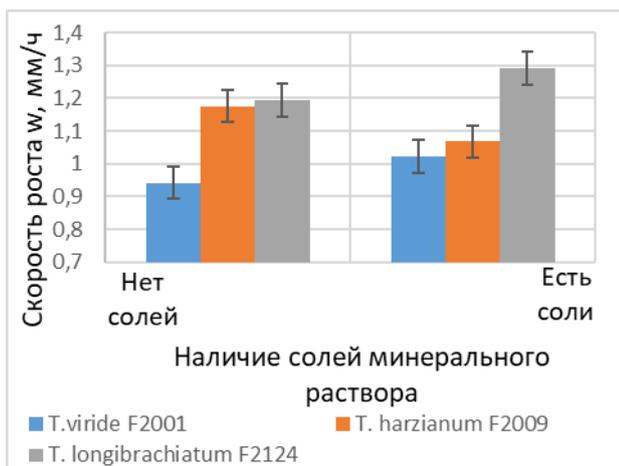


Рис. 4. Зависимость скорости роста *Trichoderma* spp. от наличия в среде солей минерального раствора для огурца при поверхностном культивировании на среде, моделирующей экссудаты *Cucumis sativus*.

На рисунках 1-5 показаны гистограммы, отражающие изменения в скорости роста колоний при изменении различных параметров среды. На рисунке 1 можно заметить, что при повышении концентрации веществ, моделирующих экссудаты, разница в скоростях роста штаммов *Trichoderma* растет. На рисунке 2 показано изменение скорости роста *Trichoderma* spp. по мере роста показателя pH. Можно отметить, что все три штамма имеют большую скорость роста при показателе pH 5, и по мере увеличения pH скорость роста всех трех штаммов падает. Однако скорость роста *Trichoderma viride* F2001 падает более резко по сравнению с другими штаммами. По данным, представленным на рисунке 3, можно заметить, что штаммы *Trichoderma viride* F2001 и *Trichoderma longibrachiatum* F2124 лучше всего растут при добавлении NaCl в концентрации 5 г/л. Для штамма *Trichoderma harzianum* F2009 скорость роста при концентрации NaCl 0 г/л и 5 г/л была практически одинакова. Скорость роста всех штаммов при концентрации NaCl 10 г/л была ниже скорости роста при концентрации NaCl 5 г/л. На рисунке 4 показано, как изменялась скорость роста колоний *Trichoderma* spp. при добавлении в среду солей для минерального раствора огурца. Штаммы *Trichoderma viride* F2001 и *Trichoderma longibrachiatum* F2124 росли быстрее при добавлении минеральных солей, а штамм *Trichoderma harzianum* F2009 – при их отсутствии. На рисунке 5 показано влияние фунгицидов на скорость роста штаммов *Trichoderma*. Во всех случаях скорость роста была очень низка, либо рост практически отсутствовал. Однако рост *Trichoderma* spp. на среде, содержащей фунгицид Свитч, был выше по сравнению с другими средами. Самой высокой скоростью роста при добавлении фунгицида Свитч обладал штамм *Trichoderma harzianum* F2009.

#### Заключение

Из полученных в ходе эксперимента результатов можно предположить, что исследуемые представители рода *Trichoderma* в большинстве

случаев сохраняют способность, расти на среде даже в достаточно экстремальных условиях.

При росте на среде, моделирующей экссудаты, скорость роста для всех штаммов была различна. При понижении концентрации экссудатов скорость роста колоний значительно замедлялась, данный результат был характерен для всех штаммов *Trichoderma*.

Можно предположить, что *Trichoderma spp.* имеют более высокую скорость роста при поверхностном культивировании в слабокислых условиях, и при повышении показателя pH их скорость роста замедляется. При этом штамм *Trichoderma viride F2001* имеет более узкий диапазон pH, обеспечивающий оптимальные условия для развития, поскольку скорость его роста при переходе от pH 5 к pH 6 снижается сильнее по сравнению с другими штаммами.

Высокие концентрации NaCl (10 г/л) негативно сказывались на скорости роста всех штаммов. Однако средние концентрации (5 г/л) NaCl *Trichoderma spp.* переносили хорошо, в некоторых случаях средние концентрации NaCl оказывали стимулирующий эффект на рост колоний. Отсутствие в среде NaCl значительно снижало скорость роста *Trichoderma viride F2001*, однако не оказывало сильного эффекта на другие штаммы.

Наличие минеральных солей в среде оказывало как положительное, так и отрицательное влияние на скорость роста *Trichoderma spp.*

Было обнаружено, что штамм *Trichoderma harzianum F2009* имеют большую устойчивость к одному из используемых фунгицидов, что может указывать на различную устойчивость исследуемых штаммов к различным видам фунгицидов.

Проведенные эксперименты показали, что каждый из исследуемых штаммов *Trichoderma* по-разному реагировал на изменения в окружающей среде. Также различными оказывались скорости роста всех штаммов в одинаковых условиях культивирования. Вероятность того, что один штамм окажется устойчив ко всем возможным факторам влияния окружающей среды, очень низок. Для решения данной проблемы возможно применение препаратов *Trichoderma spp.*, состоящих из нескольких микроорганизмов. Таким образом, значительно расширяется диапазон устойчивости препарата к изменению факторов внешней среды, и,

соответственно, повышается его эффективность в качестве агента биологического контроля.

#### Список литературы

1. Zin N. A., Badaluddin N. A. Biological functions of *Trichoderma spp.* for agriculture applications //Annals of Agricultural Sciences. – 2020. – Т. 65. – №. 2. – С. 168-178.
2. Rajani P. et al. Inhibition of plant pathogenic fungi by endophytic *Trichoderma spp.* through mycoparasitism and volatile organic compounds //Microbiological research. – 2021. – Т. 242. – С. 126595.
3. Adnan M. et al. Plant defense against fungal pathogens by antagonistic fungi with *Trichoderma* in focus //Microbial pathogenesis. – 2019. – Т. 129. – С. 7-18.
4. Hoshino T., Xiao N., Tkachenko O. B. Cold adaptation in the phytopathogenic fungi causing snow molds //Mycoscience. – 2009. – Т. 50. – №. 1. – С. 26-38.
5. Vives-Peris V. et al. Root exudates: from plant to rhizosphere and beyond //Plant cell reports. – 2020. – Т. 39. – №. 1. – С. 3-17.
6. Qi D. et al. Soil pH is the primary factor correlating with soil microbiome in karst rocky desertification regions in the Wushan County, Chongqing, China //Frontiers in microbiology. – 2018. – Т. 9. – С. 1027.
7. Изучение колонизации корневой системы огурца грибом *Trichoderma spp viride* / А. С. Журавлёва, А. А. Шагаев, Е. Н. Дмитриева и др. // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 12. — С. 15–17.
8. Писаревская В. А. и др. ПОВЕРХНОСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГРИБОВ РОДА TRICHODERMA НА СРЕДАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ЭКССУДАТЫ CUCUMIS SATIVUS //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV. – С. 164.
9. Gao Y. et al. Gradient distribution of root exudates and polycyclic aromatic hydrocarbons in rhizosphere soil //Soil Science Society of America Journal. – 2011. – Т. 75. – №. 5. – С. 1694-1703.

УДК: 577.11

Подольская К., Баурина М.М.

## ПОСТРОЕНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ ФИЛОГЕНЕТИЧЕСКОГО ДЕРЕВА ДРОЖЖЕЙ РОДА *SACCHAROMYCES*

**Подольская Карина**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
**Баурина Марина Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии;  
email: baurinamm@mail.ru..

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия;

*В статье была предложена эволюционная модель дрожжей рода Saccharomyces, построенная на основании филогенетического дерева. Исследуемые гены - гены, кодирующие составные части субъединиц рибосом - были получены из аннотированных секвенированных геномов.*

**Ключевые слова:** *Saccharomyces*, филогенетика, филогенетическое дерево, рРНК, D1/D2 домен.

## CONSTRUCTION OF AN EVOLUTIONARY MODEL BASED ON THE PHYLOGENETIC TREE OF THE YEAST GENUS *SACCHAROMYCES*

Podolskaya K., Baurina M. M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article proposed an evolutionary model of the yeast genus Saccharomyces based on a phylogenetic tree. Studied genes are genes encoding components of ribosome subunits, were obtained from annotated sequenced genomes.*

**Keywords:** *Saccharomyces*, phylogenetic, phylogenetic tree, rRNA, D1/D2 domain.

Филогенетика – это наука, которая изучает исторически или, другими словами, эволюционные связи между организмами. Мы можем построить филогенетическое дерево, изучив последовательности нуклеотидов или белков и объединив их с нашим пониманием эволюции последовательностей, которая описывается с помощью эволюционной модели. Это позволяет нам сделать вывод об эволюционных событиях, произошедших в прошлом, а также получить больше информации об эволюционных процессах, действующих на последовательности. Таким образом, мы можем уточнить наше понимание того, как работает эволюция, и разработать лучшие математические модели эволюции.

Сегодня почти все эволюционные связи определяются на основе данных о молекулярных последовательностях. Это объясняется тем, что:

- ДНК является наследственным материалом;
- сейчас мы можем легко, быстро, недорого и надежно определять последовательность генетического материала;
- последовательности высоко специфичны и часто информационно насыщены.

В редких случаях, когда невозможно получить генетический материал (например, в случае некоторых древних ископаемых образцов), для вывода об эволюционных отношениях можно использовать морфологические измерения. Однако этот подход менее надежен, чем использование молекулярных данных, поскольку мы знаем, что иногда один и тот же морфологический признак может возникать в нескольких независимых эволюционных линиях (т.е. случаи возникновения признака аналогичны).

Филогенетика чрезвычайно важна, поскольку она обогащает понимание того, как эволюционируют гены, геномы, виды (и молекулярные последовательности в целом). С помощью филогенетики мы узнаем не только то, как последовательности стали такими, какими они

являются сегодня, но и общие принципы, которые позволяют нам предсказать, как они изменятся в будущем. Это не только имеет фундаментальное значение, но и чрезвычайно полезно для практического применения.

Количество филогенетических исследований растет с каждым годом, поскольку растут вычислительные мощности компьютеров, а также точность и доступность методов секвенирования. Усложнение математических моделей, применимых к биологическим процессам, привела к развитию и распространению направления *in silico*, а также науки биоинформатики. Количество секвенированных данных на сегодняшний день настолько велико, что некоторые исследования реальных организмов могут производиться без работы в лаборатории. К таким исследованиям могут относиться моделирование эволюционных процессов, анализ работы и экспрессии генов, изучение механизмов наследования признаков, исследование патогенных свойств и распространения этого признака и т. д.

В биотехнологии филогенетические исследования также играют немаловажную роль, поскольку позволяют отследить способы наследования коммерчески важных свойств штаммов, предсказывать свойства гибридных организмов, а также идентифицировать новых продуцентов.

Отдельно необходимо отметить тот факт, что некоторые представители дрожжей рода *Saccharomyces* широко используются в различных промышленных ферментационных процессах, таких как хлебопечение, виноделие, пивоварение, производство кисломолочных продуктов и т. д. Абсолютным «рекордсменом» в этой области является *Saccharomyces cerevisiae*, поскольку он сам может принимать участие в любом из перечисленных выше процессов. Отсюда возникло второе название вида – «пекарские» или «пивные» дрожжи. Из-за такого широкого набора осуществляемых ферментационных процессов, а также из-за

географической близости с человеком с самых древних времен, считается, что *S. cerevisiae* – это первый микроорганизм, одомашненный человеком [1, 2, 3]. Кроме того, он является эукариотическим организмом, геном которого был секвенирован в рамках международного проекта [4]. Гибриды *S. cerevisiae* с такими видами как *S. kudriavzevii* и *S. uvarum* также широко используются в промышленности, а гибрид с *S. eubayanus* широко известен в пивоварении под именем *Saccharomyces carlsbergensis* или *S. pastorianus*.

Целью данной работы является анализ филогенетических взаимоотношений внутри рода *Saccharomyces*, а также количественная оценка степени родства этих микроорганизмов. Объектом исследования являются секвенированные аннотированные геномы наиболее распространенных штаммов сахаромицетов.

Существуют различные ресурсы, агрегирующие базы данных секвенированных последовательностей. В проведенном исследовании использовались два источника: портал Национального центра биотехнологической информации США (NCBI) и сайт, посвященный геномам дрожжей-сахаромицетов (*Saccharomyces* genome database, Sgb). Портал NCBI является основным в мире источником секвенированных геномов, так как в информация в нем наиболее полная, доступная и постоянно обновляющаяся. Sgb был использован потому, что там представлена еженедельно обновляющаяся информация о геноме *Saccharomyces cerevisiae*.

С сайтов упомянутых выше ресурсов были скачаны аннотированные геномы штаммов, использующихся в последующем исследовании. Аннотированные геномы сохраняются в виде файлов с расширением .gff, и.gbf.

Для филогенетического анализа были выбраны гены 18s rRNA (рибосомальной РНК) и домена D1/D2 гена 26S rRNA. Гены, кодирующие составные части субъединиц рибосом, являются классическим источником филогенетической информации. Секвенирование rRNA генов является очень простым и надежным из-за высоко консервативных крайних последовательностей, позволяющих использование универсальных праймеров. Высокое количество копий на геном дает достаточное количество ДНК-темплата для ПЦР даже из самых маленьких организмов. Ген 18S из рибосомного функционального кластера является мишенью эволюционного давления во всех живых существах. Кроме того, еще в конце прошлого века было достоверно показано, что домен D1/D2 гена 26S rRNA является надежным маркером для идентификации дрожжевых штаммов [5]. Таким образом, комбинируя два этих признака, можно строить филогенетические деревья достаточно высокой степени достоверности, даже не владея секвенированными данными предков исследуемых организмов.

Далее, в полученных файлах аннотированных геномов были найдены необходимые гены. Для этого был использован ресурс BioPython. Поиск необходимых проводился с помощью небольшого скрипта, написанного на языке Python. Сценарий данного скрипта следующий:

1. Создание исходного набора данных из релиза GENCODE Gene Set.

2. Поиск генов в списке входных геномных координат с использованием исходного набора данных.

3. Вывод геномных координат списка генов, используя исходный набор данных.

После получения координат из файлов геномов были выделены интересующие последовательности. Далее необходимо было провести мультигенное выравнивание.

Выравнивание биологических последовательностей – это метод биоинформатики, позволяющий количественно оценить сходство заданных макромолекул. Суть метода заключается в том, что две (или более) исследуемые молекулы помещаются друг под другом и сравниваются побуквенно, что позволяет легко обнаружить схожие участки. При выравнивании сохраняется порядок побуквенной записи, однако допустимо смещение частей последовательностей, чтобы достичь наибольшего сходства.

Соответственно, мультигенное выравнивание – это выравнивание последовательностей, состоящих из нескольких независимых генов.

В настоящее время филогеномный или мультигенный анализ сотен генов становится обычным явлением. Это связано с тем, что такие наборы данных содержат больше филогенетического сигнала, и предполагается, что филогенетическая погрешность нейтрализуется. Тем не менее, многогенные анализы следует проводить с осторожностью. Слияние генов с разной эволюционной историей (горизонтальный перенос генов против вертикального наследования; органеллярные гены против ядерных; гены с очень разной скоростью эволюции) может привести к филогенетическим артефактам.

В целом существует три подхода к проведению анализа нескольких генов:

1. Объединение обрезанных выравниваний в один файл и последующая работа как с одним длинным геном, игнорируя тот факт, что разные гены эволюционировали по-разному. Это не подходит для наборов данных органелла+ядро, а также для совместного выравнивания аминокислот+нуклеотидов.

2. Объединение выравнивания, но с указанием выравнивающему алгоритму, что каждый ген является разделом и должен рассматриваться отдельно.

3. Выведение дерева из каждого выравнивания отдельно, с последующим объединением деревьев отдельных генов в так называемое супердерево.

Поскольку ограничений на использование первого, наиболее простого подхода, в данном случае не было, то именно он был выбран для дальнейшего построения результирующего филогенетического дерева.

Для каждого штамма было проведено объединение последовательностей в формате 18s rRNA + D1/D2 domain 26S rRNA.

Полученные последовательности были выровнены с помощью программы BioEdit. Выравнивание более чем двух последовательностей, как в нашем случае, носит название множественного. Полученный файл множественного выравнивания был сохранен в формате FASTA. Этот формат принят для записи

последовательностей в биоинформатике. Первая строка FASTA-файла – это заголовок, который начинается с символа “>”. Вторая часть – собственно последовательность. Она состоит из биологической информации, записанной в буквенном виде. Такие файлы имеют разрешение .fas и .fss и могут быть открыты с помощью обыкновенного текстового редактора.

Далее, для построения филогенетического дерева, была использована программа MEGA. FASTA-файл, полученный до этого, был конвертирован в файл .meg, который используется в данном программном обеспечении для построения деревьев. Для построения данного дерева было использовано 1000 бутстреп-повторов.

Отметим, что разветвленная диаграмма, показывающая эволюционные отношения между различными биологическими видами или другими сущностями на основе сходства и различий в их физических или генетических характеристиках, выраженная в виде филогенетического дерева, является гипотезой и может не отражать реальных эволюционных процессов.

Для определения степени «достоверности» дерева был использован статистический метод бутстреп (bootstrapping). Приведенное на рис. 1 дерево было получено методом объединения соседей (Neighbor-Joining Method, NJM), шкала соответствует 20 нуклеотидным заменам на 1000 нуклеотидных позиций.

Значения, приведенные в узлах деревьев, являются значениями поддержки бутстрепа, и могут колебаться от 0 до 100 %. Все полученные значения бутстрепа  $\geq 70$  %, что соответствует высокой степени достоверности выравнивания.

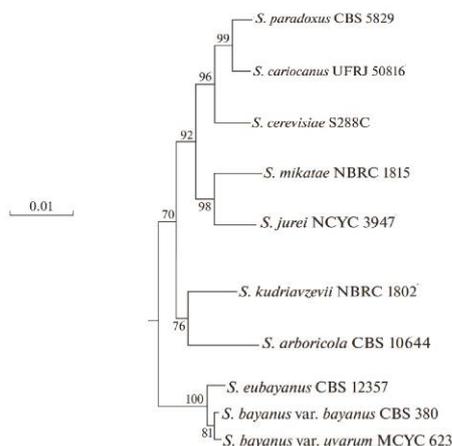


Рис. 1. Филогенетическое дерево, построенное с помощью мультигенного филогенетического анализа нуклеотидных последовательностей гена 18S рРНК, домена D1/D2 гена 26S рРНК

Виды *S. eubayanus*, *S. bayanus* var. *bayanus* и *S. bayanus* var. *uvarum* сформировали отдельный от остальных исследуемых видов кластер. Значения бутстреп поддержки внутри этого кластера, равное 100% обозначает, что нуклеотидные совпадения в этих сиквенсах не могут быть случайными, а значит, эти штаммы однозначно относятся к одному роду. Также относительно небольшая длина горизонтальных линий внутри этого кластера говорит о том, что три указанных

вида были сформированы эволюционно раньше, чем остальные исследуемые организмы.

Оставшиеся виды также разделились на два кластера. Значение бутстреп поддержки между ними составляет 70%, что говорит о достаточно большой дивергенции, однако недостаточной, чтобы развести виды в разные роды. Первый, меньший кластер, сформирован штаммами *S. kudriavzevii* и *S. arboricola*. Их значение бутстреп поддержки также не слишком велико, однако достаточно, чтобы говорить о близком родстве этих микроорганизмов. Также видно, что *S. kudriavzevii* пришел к современному виду раньше, чем *S. arboricola*.

Второй, больший кластер, состоит из кластеров с уровнем бутстреп-поддержки более 90, что считается очень высоким уровнем, настолько, что рассматривать обнаруживаемую внутривидовую дивергенцию можно только для составления картины ближайшего родства. Кроме того, все виды данного кластера были сформированы практически одновременно.

Следует отметить, что на сегодняшний день не существует однозначных математических методов, позволяющих исчерпывающе определить «степень родства» микроорганизмов. Это связано с тем, что при использовании любой математической модели утверждается ряд допущений, делающих получаемые результаты относительными. Однако, филогенетика, не ставящая перед собой четких таксономических задач, дает достоверные результаты об относительной системе генетических взаимоотношений при анализе деревьев, построенных по релевантным генам. В данном исследовании было построено филогенетическое дерево, и на основании этого дерева была представлена гипотетическая эволюционная модель развития отдельных штаммов дрожжей рода *Saccharomyces*.

#### Список литературы

- G. Liti, D. M. Carter, A. M. Moses, J. Warringer, L. Parts, S. a. James, R. P. Davey, I. N. Roberts, A. Burt, V. Koufopanou, I. J. Tsai, C. M. Bergman, D. Bensasson, M. J. T. O’Kelly, A. van Oudenaarden, D. B. H. Barton, E. Bailes, A. N. Nguyen, M. Jones, M. a. Quail, I. Goodhead, S. Sims, F. Smith, A. Blomberg, R. Durbin, and E. J. Louis, “Population genomics of domestic and wild yeasts.,” *Nature*, vol. 458, no. 7236, pp. 337–41, 2009.
- J. C. Fay and J. a. Benavides, “Evidence for domesticated and wild populations of *Saccharomyces cerevisiae*,” *PLoS Genetics*, vol. 1, no. 1, pp. 0066–0071, 2005.
- D. Sicard and J. L. Legras, “Bread, beer and wine: Yeast domestication in the *Saccharomyces sensu stricto* complex,” *Comptes Rendus - Biologies*, vol. 334, no. 3, pp. 229–236, 2011.
- A Goffeau 1, B G Barrell, H Bussey, R W Davis, B Dujon, H Feldmann, F Galibert, J D Hoheisel, C Jacq, M Johnston, E J Louis, H W Mewes, Y Murakami, P Philippsen, H Tettelin, S G Olive, “Life with 6000 genes”, *Science*, 274(5287):546, 1996
- Kurtzman CP & Robnett CJ (1991) Phylogenetic relationships among species of *Saccharomyces*, *Schizosaccharomyces*, *Debaryomyces* and *Schwanniomyces* determined from partial ribosomal RNA sequences. *Yeast* 7: 61–72.

УДК 602.44

Пономарева А.М., Романова М.В., Белодед А.В.

## ПОЛУЧЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ХЛЕБНЫХ ОТХОДОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

**Пономарева Анна Михайловна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Романова Мария Васильевна**, аспирантка 1 года обучения кафедры биотехнологии;

**Белодед Андрей Васильевич**, к.б.н., доцент кафедры биотехнологии, email: [avbeloded@mail.ru](mailto:avbeloded@mail.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

*В работе рассмотрена возможность получения молочной кислоты с помощью культивирования молочнокислых бактерий *Lactobacillus paracasei* на гидролизатах хлебных отходов. Предварительная обработка хлебных отходов проводилась путем кислотного или ферментативного гидролиза. В ходе исследования варьировались физико-химические условия и режимы предобработки модельного субстрата с целью максимально полного гидролиза полисахаридов и последующего (или одновременного) культивирования молочнокислых бактерий. Установлено, что ферментативный гидролиз является более эффективным способом предварительной обработки хлебных отходов, при котором достигается максимальный выход редуцирующих веществ, а концентрация молочной кислоты в ходе процесса «осахаривание-брожение» достигает 53,7 г/л.*

**Ключевые слова:** молочная кислота, хлебные отходы, *Lactobacillus paracasei*, ферментативный гидролиз, кислотный гидролиз.

## LACTIC ACID PRODUCTION FROM BREAD WASTE BY MICROBIOLOGICAL SYNTHESIS

Ponomareva A.M., Romanova M.V., Beloded A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In current study the possibility of lactic acid production by cultivating lactic acid bacteria on bread waste hydrolysates is considered. The pre-treatment of bread waste was performed by acid or enzymatic hydrolysis. The conditions and modes of pre-treatment of model substrate were varied in order to maximize polysaccharide hydrolysis and subsequent (or simultaneous) cultivation of lactic acid bacteria. It had been established that enzymatic hydrolysis is more efficient method of bread waste pre-treatment. In this way the maximum yield of reducing carbohydrates had achieved and concentration of lactic acid during simultaneous saccharification is 53,7 g/l.*

**Key words:** lactic acid, bread waste, *Lactobacillus paracasei*, enzymatic hydrolysis, acid hydrolysis.

Молочная кислота (МК) является значимым соединением, которое находит применение во многих отраслях промышленности: от производства пищевых продуктов до синтеза современных экологичных полилактидных волокон [1]. Полилактидные пластики, полученные на основе молочной кислоты, являются экологически безопасной альтернативой традиционным пластмассам. Микробиологический синтез молочной кислоты имеет ряд преимуществ по сравнению с химическими методами: оптическая чистота продукта, нетоксичность процессов производства, возможность использования отходов пищевых производств и сельского хозяйства в качестве субстратов и т. д. Молочнокислые бактерии вида *Lactobacillus paracasei* являются продуцентами оптически чистой L-молочной кислоты в высоких концентрациях [2].

В настоящее время использование хлебных отходов в качестве субстрата для культивирования микроорганизмов является экономически и технически эффективным решением ввиду высокого содержания углеводов в хлебулочных продуктах. Также такой субстрат является дешевым и доступным. Предварительная обработка хлебных отходов требует намного меньше усилий и затрат по сравнению с альтернативными органическими

отходами, сточными водами или целлюлозосодержащим вторичным сырьем [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение биосинтеза молочной кислоты бактериями *Lactobacillus paracasei* на субстратах, моделирующих хлебные отходы.

В качестве хлебных отходов использовался белый хлеб «Красная цена» с истекшим сроком годности. Образцы хлеба подвергались механическому измельчению и высушиванию при комнатной температуре от 7 до 10 дней.

Для приготовления посевного материала использовалась питательная среда следующего состава (г/л): глюкоза – 10, триптон – 10, дрожжевой экстракт – 15,  $K_2HPO_4$  – 2,  $MgSO_4$  – 0,1,  $MnSO_4$  – 0,05. Инокулят выращивался в термостате при 37°C в течение 24 часов.

Для того чтобы бактерии *Lactobacillus paracasei* были способны усваивать содержащиеся в хлебе углеводы, необходимо перевести полисахариды в простые сахара. Для этого образцы модельных хлебных отходов подвергались предварительной обработке: кислотному или ферментативному гидролизу. Известно, что гидролиз является эффективным методом для обработки вторичного

сырья и его дальнейшего использования в микробиологическом синтезе [4].

Эффективность стадии гидролиза и последующей ферментации определялась по конечной концентрации молочной кислоты с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для разделения использовался хроматограф Agilent 1220 Infinity LC с колонкой Hi-Plex H (250×4,6 мм).

Кислотный гидролиз проводился с использованием серной кислоты. Измельченные и высушенные образцы помещались в колбы объемом 250 мл, содержащие  $H_2SO_4$  (конечная концентрация хлеба составляла 50 г/л) различной концентрации. Процесс гидролиза осуществлялся в автоклаве при избыточном давлении. Время, температура и концентрация кислоты варьировались в ходе эксперимента. После автоклавирования pH раствора доводился до 7,0 раствором NaOH (20% масс), затем в колбы вносился дрожжевой экстракт (5 г/л). Засев бактериальной культуры проводился в стерильных условиях, после чего колбы инкубировали в термостате при 37°C. Общая продолжительность ферментации составила около 3 суток. Значение pH среды в колбах поддерживался периодической подтитровкой раствором NaOH до нейтральной реакции среды.

Было изучено влияние температуры, концентрации кислоты и продолжительности автоклавирования при прочих равных условиях на эффективность предобработки хлебных отходов. Результаты исследования представлены на рис. 1. Изменение избыточного давления при автоклавировании незначительно влияет на эффективность кислотного гидролиза (рис. 1а). При повышении концентрации серной кислоты выход молочной кислоты существенно снижается (рис. 1б). Это может быть вызвано накоплением в среде токсичных для бактерий продуктов гидролиза и ингибированием роста микроорганизмов. Также показано, что эффективность гидролиза зависит от продолжительности автоклавирования (рис. 1в). Очевидно, что более длительный гидролиз приводит к повышению содержания олигосахаридов и моносахаридов, утилизируемых *Lactobacillus paracasei*.

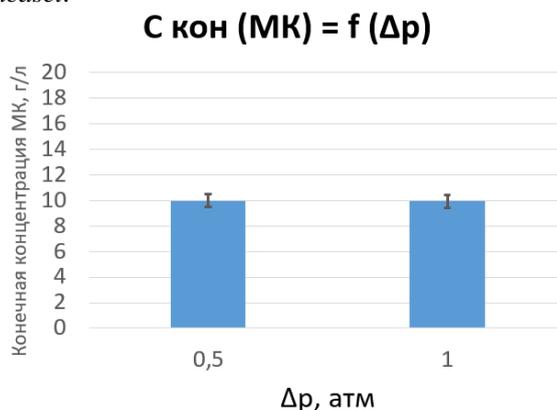


Рис. 1а. Конечная концентрация молочной кислоты при различном избыточном давлении при автоклавировании (0,5 атм и 1 атм)

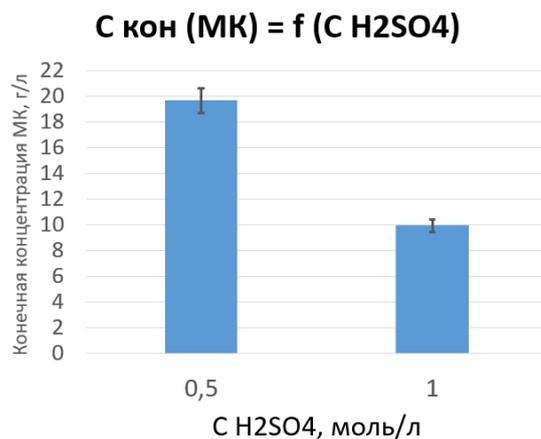


Рис. 1б. Конечная концентрация молочной кислоты при различных концентрациях  $H_2SO_4$  (0,5 моль/л и 1 моль/л)

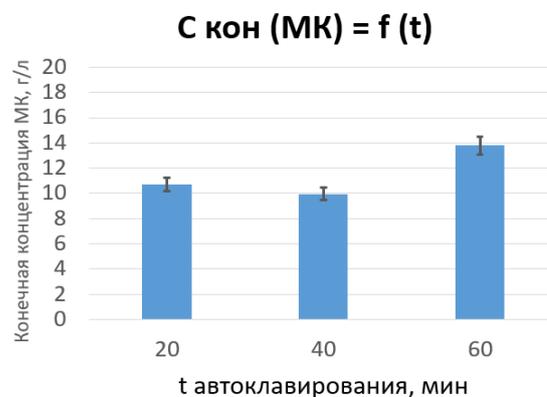


Рис. 1в. Конечная концентрация молочной кислоты при различном времени автоклавирования (20 мин, 40 мин, 60 мин)

Для проведения ферментативного гидролиза (ферментализации) были выбраны ферментные препараты компании «Сиббиофарм» Амилаусубтилин ГХЗ и Глюкаваморин ГХЗ. Данные ферменты широко распространены в сельском хозяйстве и используются при обработке различного крахмалосодержащего сырья. Первая стадия – разжижение суспензий – протекает при действии амилаусубтилина, а вторую стадию – непосредственное осахаривание – катализирует глюкаваморин [5].

Ферментативный гидролиз, как и кислотный, осуществлялся в колбах объемом 250 мл. Сухие измельченные образцы хлеба помещались в водный раствор и стерилизовались в автоклаве при избыточном давлении 1 атм в течение 40 минут. Далее в суспензию вносились порции ферментов, и колбы помещались в термостат для протекания гидролиза. Дрожжевой экстракт добавлялся перед засевом культуры. Засев инокулята проводился в стерильных условиях. Подтитровка колб также, как и при изучении культивирования на кислотных гидролизатах, осуществлялась с помощью раствора NaOH. Общая продолжительность ферментации составляла около 3 суток.

В ходе исследования варьировались следующие показатели: температура и продолжительность гидролиза, количество ферментов и посевного

материала, количество внесений ферментов, наличие дрожжевого экстракта. Результаты представлены на рис. 2. Оптимальная температура действия ферментов в процессе эксперимента составила 55-70°C (рис. 2а). С увеличением длительности процесса гидролиза при прочих равных условиях концентрация МК растет, но незначительно (рис. 2б). Дробное внесение ферментов не требуется, так как приводит к снижению концентрации МК (рис.2в). Повышение общего количества ферментов и объема посевного материала также повышает выход МК (рис. 2г, 2д). Значительное положительное влияние на выход МК оказывает внесение в реакцию среду 5 г/л дрожжевого экстракта (рис. 2е).

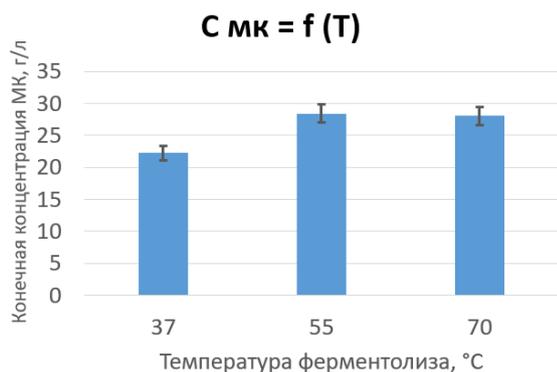


Рис. 2а. Конечная концентрация молочной кислоты при различной температуре ферментализа (37°C, 55°C, 70°C)

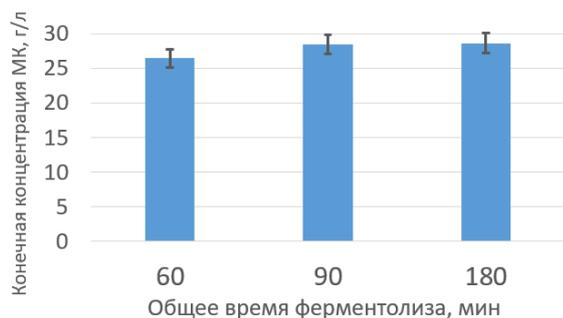


Рис. 2б. Конечная концентрация молочной кислоты при различной длительности ферментализа (60 мин, 90 мин, 180 мин)

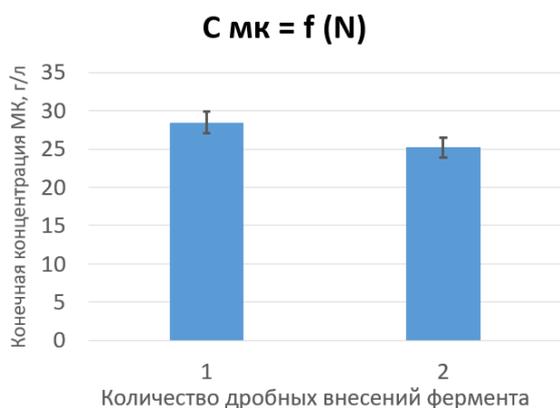


Рис. 2в. Конечная концентрация молочной кислоты при одновременном и дробном внесении ферментов

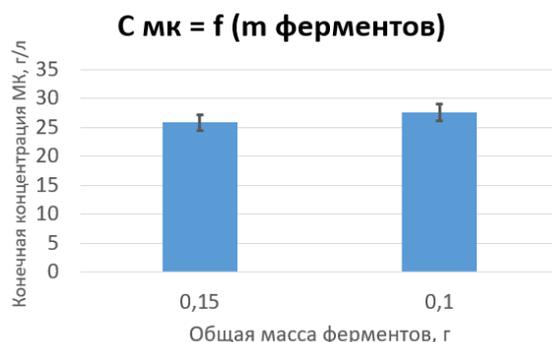


Рис. 2г. Конечная концентрация молочной кислоты при различном количестве ферментов (1%, 2% от массы сухого хлеба)

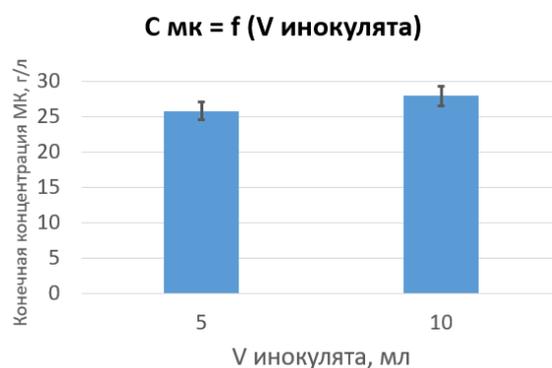


Рис. 2д. Конечная концентрация молочной кислоты при различном объеме посевного материала (5 мл, 10 мл)

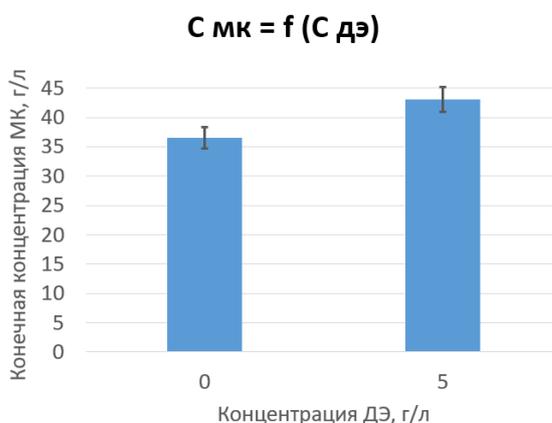


Рис. 2е. Конечная концентрация молочной кислоты без внесения дрожжевого экстракта и с добавлением 5 г/л дрожжевого экстракта

Многие ферменты и ферментные препараты сохраняют активность в течение относительно долгого времени. Поэтому зачастую внесение ферментов производят одновременно с посевным материалом, не разделяя процессы гидролиза и культивирования микроорганизмов – процесс носит название «одновременное осахаривание» [4, 6].

В данной работе была исследована возможность проведения ферментализа одновременно с культивированием молочнокислых бактерий. В колбы объемом 250 мл помещались сухие измельченные образцы хлеба из расчета 100 г на 1 л среды. После стерилизации и остывания суспензии производился засев молочнокислых бактерий и

внесение навески ферментов. Колбы инкубировали в термостате при 37°C. Подтитровка проводилась аналогичным образом с помощью раствора NaOH. Общая продолжительность ферментации составляла 3 суток.

Хроматографически было определено содержание молочной кислоты в каждом из трех экспериментов: кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз, одновременное осахаривание (с последующим/одновременным культивированием). Максимальные полученные значения конечной концентрации МК представлены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные значения конечной концентрации МК

| Способ обработки хлеба     | Конечная концентрация МК, г/л |
|----------------------------|-------------------------------|
| Кислотный гидролиз         | 20,2                          |
| Ферментативный гидролиз    | 45,5                          |
| Одновременное осахаривание | 53,7                          |

Из таблицы 1 видно, что ферментативная обработка является предпочтительной. Кислотные гидролизаты содержат токсичные для молочнокислых бактерий вещества, которые ингибируют их рост и снижают выход молочной кислоты. Одновременное осахаривание является наиболее рациональным способом получения молочной кислоты из хлебных отходов, максимальные значения концентрации МК по окончании процесса подтверждают предположение о пролонгированном действии выбранных ферментов и возможности использования их в синхронном процессе «осахаривание-брожение».

Полученные результаты свидетельствуют, что хлебные отходы могут быть использованы в качестве субстрата для культивирования бактерий *Lactobacillus paracasei* и, таким образом, являются перспективным дешевым сырьем для микробиологического синтеза молочной кислоты. Их утилизация частично решает проблему избытка пищевых отходов, а получаемая молочная кислота может быть использована в качестве сырья для производства биodeградируемых пластиков на основе полилактида.

#### Список литературы

1. Rajeshkumar G. et al. Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review // Journal of Cleaner Production. – 2021. – V. 310. – P. 127483.
2. Tian X. et al. Metabolic engineering coupled with adaptive evolution strategies for the efficient production of high-quality L-lactic acid by *Lactobacillus paracasei* // Bioresource Technology. – 2021. – V. 323. – P. 124549.
3. Thygesen A. et al. Valorization of municipal organic waste into purified lactic acid // Bioresource Technology. – 2021. – V. 342. – P. 125933.
4. Sadaf A. et al. Bread waste to lactic acid: Applicability of simultaneous saccharification and solid state fermentation // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2021. – V. 32. – P. 101934.
5. Науменко И. В. и др. Новый вид комбикорма повышенной кормовой ценности // Ползуновский вестник. – 2021. – №. 2. – С. 95-101.
6. Sharma S. et al. High solid loading and multiple-fed simultaneous saccharification and co-fermentation (mf-SSCF) of rice straw for high titer ethanol production at low cost // Renewable Energy. – 2021. – V. 179. – P. 1915-1924.

УДК 550.47-550.378

Попова Н.М., Вишнякова А.В.

## БИООБРАСТАНИЕ БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ-НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНАММОКС-ПРОЦЕССА IN SITU ПРИ АЗОТНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

Попова Надежда Михайловна - магистр, инженер лаборатории химии технеция Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, [missis\\_96@mail.ru](mailto:missis_96@mail.ru).

Вишнякова Анастасия Валерьевна - инженер-исследователь Лаборатории микробиологии антропогенных мест обитания Института микробиологии имени С. Н. Виноградского, 117312, Россия, г. Москва, проспект 60-летия Октября, д. 7, корп. 2.

*В статье исследовано биообрастание минеральных и полимерных барьерных материалов микроорганизмами пластовых вод ЧМЗ в присутствии нитратного и аммонийного ионов. Проводилась оценка активности микроорганизмов с помощью МТТ-теста и расчетов изменения концентрации ионов, а также путем программной обработки ЛКСМ-микрофотографий. Выделены материалы, на которых развивались наиболее эффективные сообщества микроорганизмов.*

*Ключевые слова: биоремедиация, азотное загрязнение, барьерные материалы, микробные биопленки*

## BARRIER CARRIER MATERIALS BIOFOULING FOR THE IN SITU ANAMMOX PROCESS CREATION UNDER NITROGEN POLLUTION

Popova N.M.<sup>1</sup>, Visnyakova A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>1</sup> S.N. Vinogradsky Institute of Microbiology RAS, Moscow, Russian Federation

*The fouling of mineral and polymeric barrier materials by microorganisms in the formation waters of ChMP with the presence of nitrate and ammonium ions investigation. The activity of microorganisms was assessed using the MTT test and calculations of changes in the concentration of ions, as well as by software processing of LKSM microphotographs. The materials with the most effective communities of microorganisms developed were identified.*

*Keywords: bioremediation, nitrogen pollution, barrier materials, microbial biofilms*

### Введение

Загрязнение окружающей среды азотными соединениями может привести к ряду негативных последствий для почвы, гидросферы и здоровья человека. Попадание в подземные и поверхностные воды азотных загрязнений, преимущественно нитратных и аммонийных, происходит в результате деятельности как химических, так и сельскохозяйственных предприятий. Наиболее значимыми источниками загрязнения являются рассолы поверхностных хранилищ радиоактивных отходов предприятий добычи и переработки урановой руды. Попадание в подземные и приповерхностные воды происходит при инфильтрации растворимых соединений через стенки хранилищ и при поверхностных переливах в период снеготаяния. Таким образом, в ближней зоне хранилищ наблюдаются экстремально высокие концентрации нитрата и аммония (таблица 1).

*Таблица 1 - Характеристики загрязнения скважин в ближней зоне шламохранилища АО "Чепецкий механический завод"*

| Скважина |      | pH  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|----------|------|-----|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| X2       | C-40 | 6,6 | 1180                          | 130                          | 81                           |
| X1       | V-6  | 7,3 | 970                           | 4300                         | 216                          |

Перспективным, эффективным и недорогим средством очистки вод является биоремедиация *in*

*situ*, за счет использования метаболического потенциала микроорганизмов [1]. Однако при комплексном загрязнении различие в биохимических процессах удаления аммония и нитрата требует активации разных групп денитрифицирующих и нитрифицирующих бактерий, работающих в разных окислительно-восстановительных условиях. Одной из перспективных групп для удаления окисленных и восстановленных форм азота являются анаммокс-бактерии, осуществляющие процесс анаэробного окисления аммония нитритом [2]. Ввиду их медленного развития и существования преимущественно в биопленках, для эффективного протекания анаммокс процесса в подземных водах необходим оптимальный носитель для развития биопленки.

В подземных условиях для удаления загрязнителей применяется технология проницаемого барьера на основе минеральных носителей для развития микробных биопленок при траншейном заложении материала на разных глубинах [3]. В качестве компонентов проницаемых барьеров могут служить различные недорогие природные минералы и материалы: керамзит, цеолит, вермикулит и др., а также сама материнская порода водоносного горизонта (пески, супеси, суглинки). Кроме минеральных носителей для микроорганизмов анаммокс широко известна способность к обрастанию полимерных материалов в условиях биореактора: различных ершей, войлоков,

полиэтиленовых материалов [4]. Выбор носителя для иммобилизации загрязнителей в биопленках в проницаемом барьере в подземном водоносном горизонте может заметно улучшить эффективность работы анаммокс бактерий при создании всех необходимых условий для их развития.

Целью данной работы является оценка возможностей образования биопленок микроорганизмов цикла азота пластовых вод ЧМЗ на различных минеральных и полимерных носителях, перспективных для использования в проницаемых барьерах в подземных водах.

### Материалы и методы

Ранее на нескольких исследуемых нашей научной группой объектах методом профилирования сообщества по генам 16S рРНК были обнаружены представители группы *Planctomycetes* (рисунок 1), осуществляющие процесс анаммокс в загрязненных подземных водах ЧМЗ, на глубинах 8-12 м. Для ремедиации территорий вблизи шламохранилища сооружение проницаемого барьера может быть перспективным, в связи с чем была проведена данная работа по апробации различных минеральных и полимерных материалов в качестве носителей для роста анаммокс-бактерий.

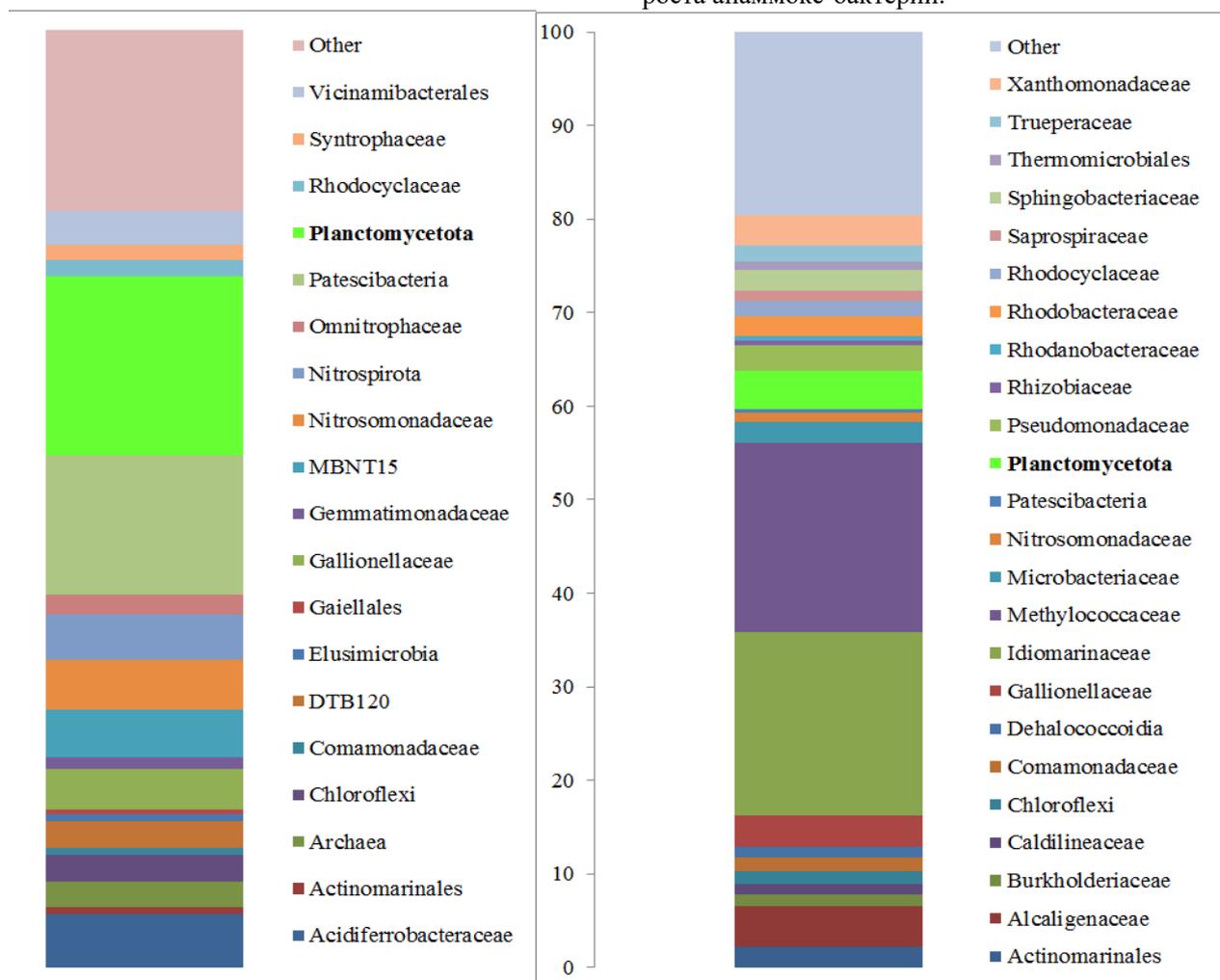


Рис. 1 Состав микробного сообщества пластовых вод с азотным загрязнением вблизи шламохранилища на территории АО "ЧМЗ" (слабое загрязнение - слева (скв.40), высокое нитратное и аммонийное - справа (скв. V-6))

Культивирование на носителях проводили в анаэробных условиях с использованием модельных и реальных подземных вод. Состав среды для культивирования описан в статье Ножевниковой и др. [5]. В среду добавляли аммонийный (50 мг/л) и нитритный (60 мг/л) азот в молярном соотношении 1:1,2 [6]. В качестве источника микроорганизмов служила смесь пластовых вод, отобранных на территории ЧМЗ.

Анализ минерального состава материалов определяли методом рентгеновской дифракции и элементного анализа рентгенофлуоресценцией. В процессе эксперимента проводили измерение нитрит, нитрат-ионов и ионов аммония на приборе

Капель-205, на основе которых вычисляли скорости потребления аммонийного азота и образования нитратного азота.

Для сравнения интенсивности развития прикрепленных биопленок был проведён тест дыхательной активности (МТТ-тест) [7].

Основным методом визуализации биопленок на поверхности материалов была лазерная конфокальная сканирующая микроскопия при использовании флуоресцентных красителей - Concanavalin A для окрашивания углеводов биопленки и SYBR Green II, связывающийся с нуклеиновыми кислотами. Полученные изображения были дополнительно обработаны программными

методами (ImageG с дополнением Comstat 2.1) для получения информации о параметрах биопленок.

### Экспериментальная часть

Применение лазерной конфокальной сканирующей микроскопии позволило достоверно установить, что биопленки развивались на всех образцах. Отмечены различия в морфологии биопленок: обрастание плотных минеральных и полимерных материалов происходит равномерно (материнской породы, цеолита “Трейд” и цеолитсодержащего трепела, керамзита, москитной сетки, материалов ПНД), тогда как обрастание более аморфных глинистых минералов происходило только на плотных кварцевых зернах.

Максимальная площадь обрастания микробной биопленкой наблюдалась на каолиновой глине Камалинского месторождения, цеолитах, на активированной бентонитовой глине и иллите. На образцах активированного угля с 20% содержанием оксида кремния и неактивированных бентонитовых глинах обрастание было минимальным.

Помимо визуальной оценки, была проведена оценка функциональной активности сообщества бактерий пластовых вод ЧМЗ. По анализу скорости потребления аммонийного и нитритного азота, соотношению продуцируемого нитратного азота и потребленного аммонийного был выделен ряд максимально подходящих материалов, среди которых иллит, хакасский бентонит, каолиновые глины Кантатского и Камалинского месторождения, а также цеолит “Трейд” (рисунок 2). Также для этих биопленок характерны большая площадь и дыхательная активность микроорганизмов. Средней эффективностью обладали сообщества, развивающиеся на керамзите, вермикулите, цеолитсодержащем трейде и каолиновой глине Компановского месторождения.

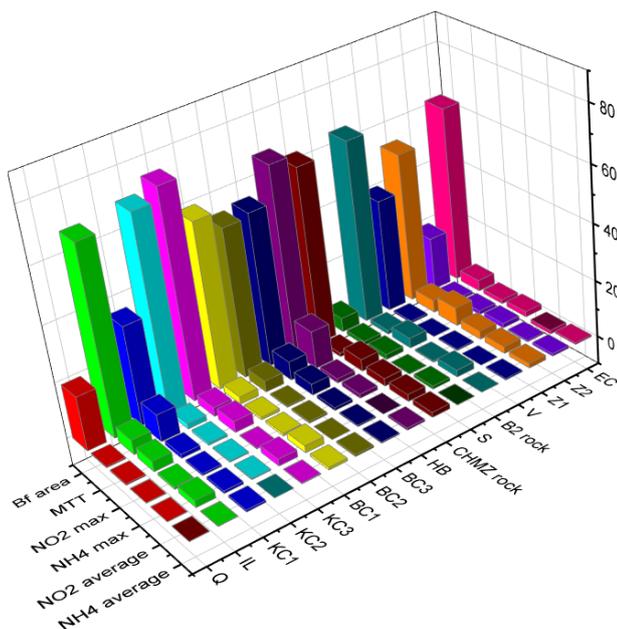


Рис. 2 Обрастание минеральных материалов микроорганизмами пластовых вод ЧМЗ

Корреляция Спирмана (рис. 3), представлена в виде тепловой карты, демонстрирует большее число положительных корреляций для следующих минеральных составляющих - КПШ, каолинита и иллита. Для кварца и плагиоклаза число положительных корреляций было минимальным вследствие их высокой химической инертности. Мы полагаем, что развитие микроорганизмов на материалах обусловлено использованием элементов из структуры минералов материала; так, для калиевых полевых шпатов это обусловлено процессом биологического выветривания за счет воздействия биогенных хелатообразующих агентов, связывающих главным образом, Fe и Al, что, в конечном итоге, способствует большему обрастанию минералов шпатов. Также установлена прямая связь между физиологическими параметрами биопленки и биофильными элементами - фосфором, магнием, железом.

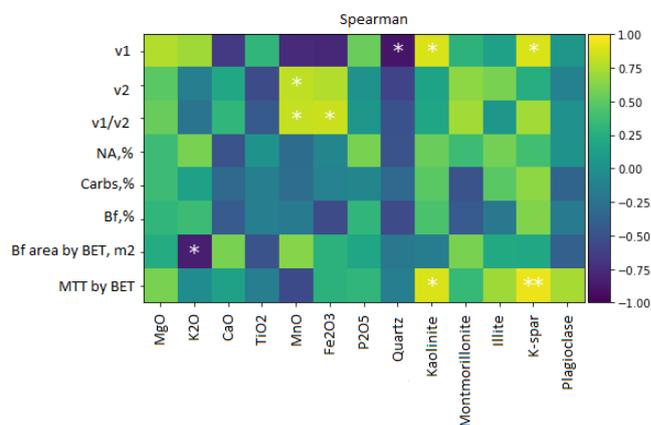


Рис. 3 Коэффициент корреляции Спирмана параметров биопленки и минерального состава материалов

Биопленки анаммокс-бактерий на полимерных материалах значительно отличаются от таковых на минеральных. Так, для биопленок на полимерных материалах типа “ерш”, сетка и войлок, характерна неоднородность обрастания материала, наличие локальных очагов прикрепления, также возможно прикрепление как вдоль, так и поперек волокон. Подобное расположение стало возможным благодаря проницаемости таких материалов для потока воды, что, в свою очередь, увеличивает эффективность процессов анаэробного окисления аммония нитритом.

Анализ обрастания полимерных материалов показал повышенную микробную активность и образование биопленок во многом из-за высокой удельной поверхности, позволяющей микроорганизмам занимать большую площадь материала (рис. 4). Разброс показателей клеточного дыхания объясняется неоднородностью распределения биомассы на материалах вследствие их физических и химических свойств (пористости, плотности, наличие функциональных групп и др.). Удаление азотных соединений наблюдалось, однако достижения процесса окисления аммония нитритом - то есть максимально эффективного способа

микробной очистки вод от азотного загрязнения - не произошло.

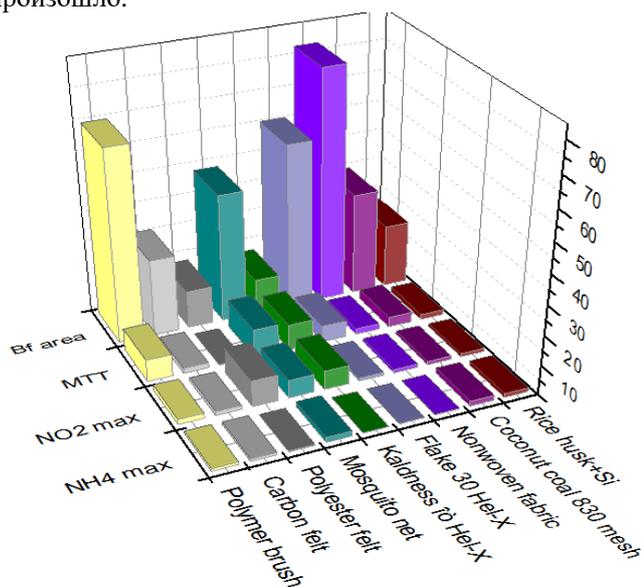


Рис. 4 Анализ биопленок на полимерных материалах

#### Заключение

Проведенная оценка возможности применения полимерных материалов, минеральных носителей, материнской породы и различных глин для биогеохимического барьера с использованием микроорганизмов пластовой воды ЧМЗ показала, что наилучшими показателями обладают иллит, хакасский бентонит, каолиновые глины Кантатского и Камалинского месторождения, а также цеолит “Трейд”.

Особенности биообрастания и развития ключевых физиологических групп микроорганизмов связаны с морфологией, минеральным и элементным составом материала. Обнаружено повышенное обрастание отдельных минеральных фаз. Так, несмотря на то, что бентонитовые глины более богаты катионообменными элементами, они уступают каолиновым глинам по причине их аморфности в результате набухания. Обнаружено повышенное обрастание отдельных минеральных фаз, например, иллита, каолинита, плагиоклаза, КППШ. Последний, отличается менее устойчивой структурой и большей доступностью калия.

Полученные в работе данные можно использовать для прогнозирования развития анаммокс процесса в водоносных горизонтах, а также в выборе оптимальных материалов для проницаемого биогеохимического барьера.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-24-00701.

#### Список литературы

1. Microbial community and in situ bioremediation of groundwater by nitrate removal in the zone of a radioactive waste surface repository / A. V. Safonov, T. L. Babich, D. S. Sokolova et al. // *Frontiers in microbiology*. — 2018. — Vol. 9, no. 1985. — P. 2–17.
2. Biofilms of anammox bacteria on mineral carriers to establish a subterranean permeable barrier / N. Popova, A. Vishnyakova, G. Artemiev et al. // *International Journal of Environmental Science and Technology*. — 2022. DOI: 10.1007/s13762-022-04131-w.
3. Ammonium removal from groundwater using a zeolite permeable reactive barrier: A pilot-scale demonstration / Li Shengpin et al. // *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. — 2014. — Vol. 70. — P. 1540–7. 10.2166/wst.2014.411.
4. Microbial Biofilms Formed in a Laboratory-Scale Anammox Bioreactor with Flexible Brush Carrier / E. Botchkova, Yu Litti, B. Kuznetsov, A. Nozhevnikova. // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. — 2014. — Vol. 05. — P. 76–82. 10.4236/jbnb.2014.52010.
5. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in immobilized activated sludge biofilms during the treatment of weak wastewater / A. N. Nozhevnikova, Y. V. Litti, V. K. Nekrasova et al. // *Microbiology*. — 2012. — Vol. 81, no. 1. — P. 25–34.
6. Physiological and kinetic characterization of a suspended cell anammox culture / T. Lotti [et al.] // *Water Research*. — 2014. — Vol. 60. — P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.017>.
7. Use of MTT assay for determination of the biofilm formation capacity of microorganisms in metalworking fluids / E.A. Trafny, R. Lewandowski, I. Zawistowska-Marciniak, M. Stępińska // *World J Microbiol Biotechnol*. — 2013. — Vol. 29. — P. 1635–1643. <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1326-0>.

УДК 550.47-550.378

Попова Н.М., Сафонов А.В.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ ПГЗРО “ЕНИСЕЙСКИЙ”

Попова Надежда Михайловна - магистр, инженер лаборатории химии технеция Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, [missis\\_96@mail.ru](mailto:missis_96@mail.ru).

Сафонов Алексей Владимирович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

*В статье исследовано влияние биологического компонента в системе глубинного захоронения пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) участка “Енисейский” Красноярского края. Проанализирован видовой и численный состав микроорганизмов в пробах пластовых вод в области ПГЗРО. Изучено влияние барьерных материалов на развитие микробиоты. Рассмотрен состав микробно-образованных осадков и полисахаридов, а также их влияние на радионуклиды на примере уранил-иона.*

*Ключевые слова: глубинное захоронение РАО, радионуклиды, барьерные материалы, микробные полисахариды*

## BIOGEOCHEMICAL PROCESSES OF RADIONUCLIDES MIGRATION IN THE NEAR ZONE OF DRWDF "YENISEISKY"

Popova N.M.<sup>1</sup>, Safonov A.V.<sup>1</sup><sup>1</sup> A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

*The influence of the biological component in the deep disposal system of the deep disposal facility for radioactive waste (DRWDF) on the Yeniseisky site (Krasnoyarsk region) is studied in the article. The species and number composition of microorganisms in formation water samples in the area of the DRWDF has been analyzed. The effect of barrier materials on the development of microbiota was studied. The composition of microbially formed sediments and polysaccharides, as well as their effect on radionuclides, was considered using the uranyl ion as an example.*

*Keywords: deep disposal of radioactive waste, radionuclides, barrier materials, microbial polysaccharides*

**Введение**

Глубинное захоронение РАО предполагает создание комплексной системы инженерных барьеров в скальном массиве, обеспечивающей безопасность объекта на протяжении тысяч лет. Подобный подход признан наиболее безопасным во многих странах, в том числе и в России. Пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) планируется создать в геологической формации на глубине около 500 м на территории участка “Енисейский” Красноярского края. Спустя длительный промежуток времени после консервации ПГЗРО при постепенной деградации инженерных барьеров безопасности возможен выход радионуклидов в геологическую среду, выполняющую роль главного естественного барьера, изолирующего РАО. При этом существует риск миграции радионуклидов в растворенном виде по системе трещин в горного массива. Поведение долгоживущих радионуклидов в скальном массиве будет в значительной степени определяться содержанием компонентов, образовавшихся в

результате деградации инженерных барьеров: алюмофосфатных матриц, стального контейнера; глинистыми коллоидами. Попадание компонентов барьеров в жидкость (в первую очередь фосфора, железа, калия, органических веществ глин и др.) ожидаемо приведет к интенсификации микробных процессов в ближней зоне хранилища. Известно, что микробиота низкоминерализованных подземных вод достаточно разнообразна и ее активация при попадании техногенных биофильных элементов может привести к существенному изменению биогеохимических параметров ближней зоны хранилища. Важным фактором, определяющим протекание микробных процессов является химический состав подземных вод.

В таблице 1 приведен состав проб воды, отобранной с глубин 15-30 м в районе проектируемого ПГЗРО “Енисейский” (Красноярский край). Содержание основных ионов в отобранных пробах в целом сопоставимы с глубинными подземными водами, состав которых был проанализирован ранее.

Таблица 1 - Характеристики вод верхних водоносных горизонтов, мг/л

| Образец | Глубина | pH  | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|---------|---------|-----|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| ПР-1    | 39      | 8,1 | 3,71            | 4,47                          | 3,36                         | 61                            | 16,2                          | 2,04           | 15,65           | 14,9             | 3,6              |
| Р-1     | 15      | 8,4 | 30,41           | 0,32                          | 3,78                         | 200                           | -                             | 2,28           | 59,22           | 16,7             | 14,7             |
| Р-4     | 19      | 7,9 | 16,72           | 2,56                          | 2,27                         | 154,6                         | 10,5                          | 1,73           | 59,92           | 6,3              | 10,6             |
| Р-8     | 26      | 7,8 | 8,87            | 1,51                          | 2,97                         | 173,8                         | 10,5                          | 2,12           | 52,62           | 11,06            | 11,3             |

В пробах воды присутствуют сульфат-ионы, которые при наличии необходимых восстановителей (радиолитический водород, органическое вещество, восстановленные формы железа) могут способствовать развитию сульфатредуцирующих микроорганизмов. Карбонаты используются многими бактериями в качестве источника углерода. В составе вод присутствуют биофильные элементы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ), являющиеся необходимым условием для микробных процессов.

В зоне контакта горной породы с системой инженерных барьеров при захоронении РАО I класса на первом этапе будет происходить локальный разогрев массива (до  $120^\circ\text{C}$ ) [1], что будет способствовать частичному растворению пород и обогащению водной фазы минеральными компонентами, способствующими протеканию микробных процессов. В эксперименте по выщелачиванию кернов (таблица 2) при повышенных температурах в растворе обнаружено

повышение минерализации воды, в частности, выход натрия и магния, которые участвует в клеточном метаболизме.

#### Экспериментальная часть

Нами был проведен анализ микробного разнообразия проб жидкостей верхних участков горного массива, а также проб кернов, отобранных с объектовых глубин (таблица 3). В пробах были обнаружены микроорганизмы цикла серы, железа, аэробные и анаэробные органотрофные бактерии, относящиеся к таксонам *Hydrogenophaga*, *Erysipelothrix*, *Novosphingobium*, *Geobacter*, *Gallionella*, *Desulfomicrobium* и др. Представители родов *Desulfovibrio* классические сульфатовосстанавливающие бактерии способные образовывать восстановленные биогенные осадки, содержащие соединения железа и серы.

Таблица 2 - Выщелачивание элементов из горной породы при разных температурах

| T, °C | Na    | Si   | K   | Ca   | Fe   | Mg   | Si/Al  | Σ     |
|-------|-------|------|-----|------|------|------|--------|-------|
| 50    | 94,8  | 14,3 | 0,1 | 36,4 | -1,6 | 10,3 | 1430,0 | 154,2 |
| 70    | 106,1 | 22,1 | 0,6 | 27,2 | -1,3 | 5,1  | 1107,0 | 159,8 |
| 90    | 180,8 | 68,3 | 2,3 | 16,1 | -1,6 | 0,4  | 2275,7 | 266,3 |

Таблица 3 - Таксономическое разнообразие в пробах пластовой воды НКМ по анализу генов 16S рРНК

| P4                      |    | ПП1                      |    | P8                         |    | P1                         |   |
|-------------------------|----|--------------------------|----|----------------------------|----|----------------------------|---|
| <i>Dechloromonas</i>    | 24 | <i>Rikenellaceae</i>     | 7  | <i>Hydrogenophaga</i>      | 60 | <i>Dechloromonas</i>       | 3 |
| <i>Erysipelothrix</i>   | 7  | <i>Erysipelothrix</i>    | 5  | <i>Rhodofera</i>           | 3  | <i>Acidobacteria</i>       | 2 |
| <i>Hydrogenophaga</i>   | 5  | <i>Desulfosporosinus</i> | 3  | <i>Polaromonas</i>         | 3  | <i>Chloroflexi</i>         | 3 |
| <i>Novosphingobium</i>  | 10 | <i>Anaerovorax</i>       | 2  | <i>Acidovorax</i>          | 1  | <i>Erysipelothrix</i>      | 5 |
| <i>Acidovorax</i>       | 3  | <i>Desulfuromonas</i>    | 2  | <i>Cupriavidus</i>         | 1  | <i>Dethiosulfatibacter</i> | 2 |
| <i>Gallionella</i>      | 3  | <i>Desulfovibrio</i>     | 3  | <i>Ralstonia</i>           | 1  | <i>Anaerovorax</i>         | 3 |
| <i>Smithella</i>        | 3  | <i>Desulfomicrobium</i>  | 8  | <i>Xantomonadales</i>      | 1  | <i>Geobacter</i>           | 2 |
| <i>Desulfomicrobium</i> | 3  | <i>Smithella</i>         | 2  | <i>Pseudomonas</i>         | 2  | <i>Desulfuromonas</i>      | 2 |
| <i>Methanobacterium</i> | 3  | <i>Methylobacter</i>     | 3  | <i>Rhodobacter</i>         | 1  | <i>Desulfomicrobium</i>    | 6 |
| <i>Thauera</i>          | 2  | <i>Sulfuritalea</i>      | 2  | <i>Rhizobiales</i>         | 1  | <i>Smithella</i>           | 2 |
| Неизвестные             | 44 | <i>Dechloromonas</i>     | 5  | <i>Brevundimonas</i>       | 1  | <i>Rhizobiales</i>         | 3 |
|                         |    | <i>Polynucleobacter</i>  | 7  | <i>Dethiosulfatibacter</i> | 1  | <i>Pseudorhodobacter</i>   | 3 |
|                         |    | <i>Gallionella</i>       | 3  | <i>Clostridiales</i>       | 2  | <i>Novosphingobium</i>     | 3 |
|                         |    | <i>Hydrogenophaga</i>    | 4  | <i>Flavobacterium</i>      | 1  | <i>Thiobacillus</i>        | 2 |
|                         |    | <i>Sulfuritalea</i>      | 2  | <i>Coriobacteriia</i>      | 6  | <i>Gallionella</i>         | 2 |
|                         |    | <i>Methanobacterium</i>  | 4  | <i>Arthrobacter</i>        | 2  | <i>Polynucleobacter</i>    | 4 |
|                         |    | Неизвестные              | 29 | <i>Actinobacteria</i>      | 1  | <i>Hydrogenophaga</i>      | 2 |
|                         |    |                          |    | <i>Micrococcales</i>       | 2  | <i>Sulfuritalea</i>        | 3 |
|                         |    |                          |    | <i>Verrucomicrobia</i>     | 1  | <i>Methanobacterium</i>    | 3 |

При определении численности клеток в пробах вод, посеянных при различных температурах установлено, что наибольшее разнообразие микроорганизмов наблюдается при температуре 20°C. При 50°C во всех пробах обнаружены органотрофные аэробные и анаэробные (броидильные) микроорганизмы, способные образовывать водород и летучие органические кислоты. Стоит отметить, что численность броидильных бактерий при повышенных температурах увеличивается. При 50°C в пробе ПР-1 обнаружены сульфатредуцирующие бактерии, а при 70°C в пробе Р4. Таким образом, в исследованном диапазоне температур были обнаружены жизнеспособные микроорганизмы.

Если в системе инженерных барьеров жизнедеятельность микроорганизмов может приводить к негативному эффекту, ускоряя процессы их деградации, то в ближней зоне процессы аутигенного минералообразования могут приводить к созданию дополнительных фаз, способствующих иммобилизации радионуклидов. Важную роль в биопреобразовании пород и формировании биогенных минеральных фаз играют микробные биопленки. Стоит отметить, что большинство найденных микроорганизмов способны к образованию биопленок на породах. Биопленка - это сообщество микроорганизмов, образующееся на границе раздела двух сред, окруженное полисахаридным матриксом. Матрикс выполняет защитную функцию, а также создает микросреду для клеток с различными параметрами, одним из которых является окислительно-восстановительный потенциал. В зоне прикрепления биопленки к породам наблюдаются восстановительные условия, оптимальные для восстановления железа из железосодержащих минералов пород (магнетита, биотита, пирита), например бактериями рода *Desulfomicrobium*, *Gallionella*, *Hydrogenophaga*, *Thauera*, *Geobacter*. В процессе сульфатредукции, для которого также необходимы восстановительные условия, происходит образование сульфида, связывающего железо в виде аморфных сульфидножелезных фаз, которые затем могут преобразовываться в кристаллические минералы пирротина, пирита и т.д. Подобные фазы обладают

высокой химической активностью и могут накапливать многие металлы (U, Pu, Np, Tc и т.д.).

Анализ микробного дыхания на образцах кернов проведенный с использованием МТТ теста показал значительный стимулирующий эффект после внесения глинистых материалов. Бентонитовые глины, являющиеся одним из барьерных материалов, служат источником биофильных элементов и органического вещества.

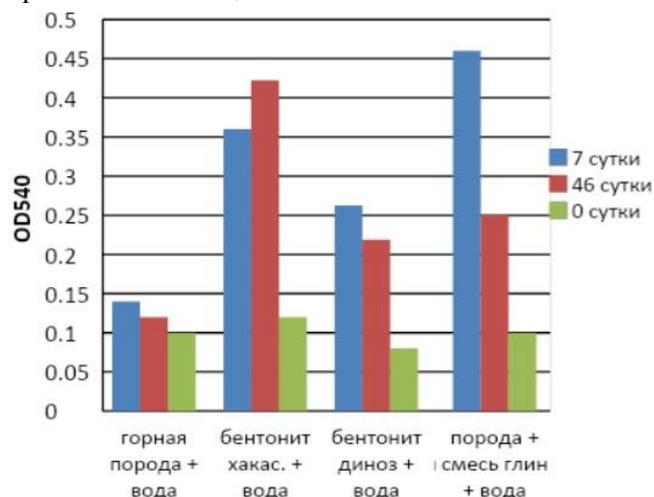


Рис. 1 Дыхательная активность (МТТ-тест) микроорганизмов на различных материалах барьера

Данные обрастания глубинных пород микроорганизмами подземной воды приведены в таблице 4. Максимальное биообрастание обнаружено на образце Р-11, что возможно связано с большим содержанием железа и фосфора (по данным таблицы 5).

Таблица 4 - Особенности состава и морфологии биопленок на глубинных породах

| Проба керна | Общая площадь обрастания | Толщина, $\mu\text{m}$ | Биомасса |
|-------------|--------------------------|------------------------|----------|
| p11         | 34,15                    | 6,25                   | 0,62     |
| p11-1       | 19,07                    | 14,05                  | 0,27     |
| p13         | 14,19                    | 13,22                  | 0,11     |

Таблица 5 - Характеристики кернов, отобранных с глубин 450-500 м из участка "Енисейский"

| Образец  | Р-13 (437,1 м)   | Р-11/1 (442,2 м)  | Р-11 (487,8 м)   |
|----------|--|---|--|
| Порода   | Биотитовый плагиогнейс   | Кварц-хлорит- серицитовая   | Карбонатизированная кварц-хлорит-серицитовая   |
| Минералы | Кварц 30%, плагиоклаз 35%, биотит 20%, КПШ 10% рудные (магнетит) и аксессуарные (циркон, монацит, рутил) | Кварц 10-20%, серицит 40-50%, хлорит 30-40%)<br>Трехкомпонентный монацит: (Ce, La, Nd), галенит, рутил с примесями железа и ванадия | Кварц 10-20%, хлорит, серицит, кальцит, апатит (до 10%)<br>магнетит, биотит, торит, монацит, пирит |

Она сложена слюдястыми минералами, обладающими слоистой структурой, облегчающей выход биофильных элементов. Отмечено, что материалы с высоким содержанием кварца подвергаются обрастанию в меньшей степени. Наибольшая степень прикрепления биопленок к поверхности была у биопленок на биотитовом плагиогнейсе р13. Неравномерный характер биообрастания минералов пород обуславливается их особенностями, например, способностью к катионному обмену, содержанием биофильных элементов (K, Na, Mg, Fe, P и др.), структурой и морфологией.

Развитие микробных биопленок позволяет клеткам наиболее эффективно изменять геохимические параметры среды как с точки зрения преобразования минералов материнской породы, так и за счет восстановления различных акцепторов электронов из жидкой фазы. Это снижает ОВП среды и создает условия для формирования минеральных фаз. Количество и скорость образования биогенного сульфида зависят от исходной концентрации сульфата (рисунок 2). Выход сульфата из глинистых минералов, цемента и сульфидных минералов пород будет способствовать отложению биогенного осадка, после его микробного восстановления заполняя трещины ближней зоны. Полученный в лабораторных условиях железисто-сульфидный биогенный осадок был проанализирован с использованием энергодисперсионной приставки на электронном микроскопе. В осадке были определены минеральные фазы кальцита, вивианита, гидротроиллита, гетита и различные формы аморфного железа. Подобные биогенные осадки могут играть роль дополнительных флокулянтов в процессе иммобилизации радионуклидов.

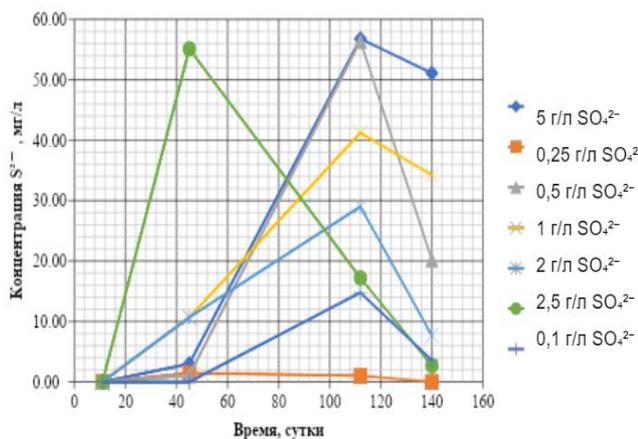


Рис. 2 Динамика концентрации сульфида, образованного сообществом микроорганизмов

Кроме того, микробные полисахаридные биопленки могут участвовать в иммобилизации многих металлов за счет разнообразных органических функциональных групп [2]. Например, при взаимодействии с полисахаридами биопленки по данным ИК и ЯМР спектроскопии уранил ион образует полимерный комплекс с донорными атомами полисахарида (например, карбонильной группой гидроксибутирамида, гидроксильной группой гидроксибутирата и др.) (рисунок 3). По спектральным данным, в образовании комплекса принимают участие исключительно атомы кислорода (что соответствует координационным свойствам урана).

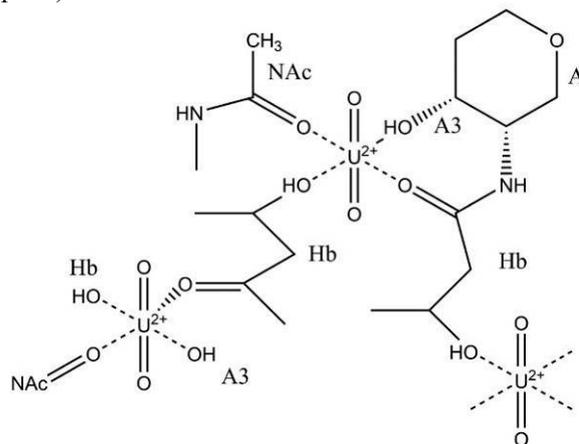


Рис. 3 Координационные связи уранил-иона с микробным полисахаридом a-6-5

### Заключение

Активация микрофлоры в ближней зоне ПГЗРО за счет попадания продуктов деградации инженерных барьеров может служить условиями формирования дополнительного биогеохимического барьера для иммобилизации долгоживущих радионуклидов. Важную роль в этом процессе играет обрастание кварц-хлорит-серицитовых пород микробными биопленками, способствующими формированию восстановительных условий, иммобилизация долгоживущих радионуклидов в полисахаридном матриксе и образовавшихся химически активных аморфных железистых минеральных фазах.

### Список литературы

1. Amy, P. S. The microbiology of the terrestrial deep subsurface / P. S. Amy, D. L. Halderman. — Boca Raton : CRC Lewis Publishers, 1997.
2. Structure and gene cluster of the o-polysaccharide from pseudomonas veronii a-6-5 and its uranium bonding / A. Safonov, P. Andrei, B. Tamara et al. // International Journal of Biological Macromolecules. — 2020. — Vol. 165. — P. 2197–2204.

УДК 666.189.2

Пустынников И.В., Нистратов А.В., Клименко Н.Н., Сивков С. П.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА ДЛЯ ДИСПЕРСНОГО АРМИРОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Пустынников Игорь Викторович, магистрант 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Клименко Наталия Николаевна, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, klimenko.n.n@muctr.ru

Сивков Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», 125047 Россия, Москва, Миусская пл. д.9

*В работе произведена оценка перспективности использования вторичного стеклянного волокна для армирования изделий на основе строительного гипса и перлита. Изучено влияние дисперсного армирования на показатели прочности материала при сжатии и изгибе.**Ключевые слова: вторичное стеклянное волокно, строительный гипс, дисперсное армирование, пределы прочности.***THE USE OF SECONDARY FIBERGLASS FOR DISPERSED REINFORCEMENT OF CONSTRUCTION ELEMENTS**

Pustynnikov I. V., Nistratov A.V., Klimenko N.N., Sivkov S. P.,

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper evaluates the prospects of using secondary glass fiber for reinforcing of products from construction gypsum, perlite and plasticizer. The influence of dispersed reinforcement on the compression and bending strength of the material has been studied.**Keywords: secondary glass fiber, building gypsum, dispersive reinforcement, strength limits.***Введение**

На экологическую ситуацию негативно влияет рост количества отходов полимерных композиционных материалов (ПКМ): угле- и органопластиков с общим объемом выпуска в России около 118 тыс. тонн (2020 г.) [1]. Существуют различные методы решения проблемы накопления указанных отходов, такие как размещение на технически оборудованных полигонах, сжигание и переработка во вторичное сырье, осуществляемая механическим, термическим и химическим путем [2]. Обобщённое сопоставление преимуществ и недостатков, а также применимости рассмотренных методов утилизации представлено в табл. 1.

Направление переработки отходов становится востребованным благодаря возможности извлечения и повторного использования армирующих волокон, производство которых весьма дорого и энергозатратно. С учетом повышенных физико-механических характеристик ПКМ и их стойкости к внешним

воздействиям окружающей среды проблема их утилизации приобретает и особую экологическую актуальность.

Один из основных векторов развития современной экономики – это комплексная переработка отходов производства с целью использования их ценных компонентов в дальнейшем, например, в строительных материалах. Так как потребность в качественных материалах с каждым днем растет, возрастают и требования к их свойствам. Важным направлением развития современного строительного материаловедения является разработка новых видов композитных материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. С точки зрения энерго- и ресурсоэффективности производства строительный гипс, промышленные минеральные отходы и щелочные связующие являются перспективными [3], вызывают повышенный интерес со стороны строительной индустрии.

Таблица 1. Рекомендации по выбору методов утилизации отходов ПКМ

| Метод утилизации отходов ПКМ | Преимущества   | Недостатки   | Рекомендуемый тип ПКМ  |
|------------------------------|--|--|--|
| Механические                 | простая аппаратура, регулирование размера продуктов, отсутствие отходов (кроме пыли)                             | высокие энергозатраты, невозможность выделения и повреждение волокон                                     | угле-, стекло-, органопластики (кроме сверхвысоко-модульных типов) |
| Химические                   | выделение и сохранение свойств углеродных и стеклянных волокон, регенерация мономеров матрицы (отдельные случаи) | затраты растворителей матрицы и энергии, сложное оборудование, утилизация продуктов растворения матрицы  | угле- и стеклопластики   |
| Термические                  | универсальность, простота аппаратуры, выделение углеродных и стеклянных волокон                                  | высокие затраты энергии (топлива), снижение свойств волокон, обезвреживание продуктов деструкции матрицы | угле- и стеклопластики, органопластики (без сохранения волокон)    |

Однако, строительный гипс не обеспечивает достижения высоких показателей прочности изготавливаемых из него изделий. Повышение прочности таких материалов с минимальными экономическими затратами возможно путём их дисперсного армирования, а в качестве армирующих элементов могут выступать вторичные волокна. Прочностные свойства вторичного (выделенного из отходов) стекловолокна обычно на 5-50 % ниже по сравнению с первичным волокном в зависимости от атмосферы, длительности и оборудования процесса [4], однако все ещё достаточны для многих направлений использования.

Для изучения этой проблемы необходимо проведение экспериментов, направленных на определение размера и концентрации стекловолокна, выделяемого из отходов стеклопластика, а также оптимизацию состава сырьевой смеси с целью получения прочных и долговечных композиционных материалов строительного назначения.

Целью данной работы была оценка перспективности использования вторичного стеклянного волокна (ВСВ) для армирования материалов строительного назначения на основе строительного гипса и перлита с использованием пластифицирующей добавки.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали отход стеклопластика, который образуется при утилизации оргтехники в «Фонде рационального природопользования» в виде деталей из композиционных материалов PPE+PS-H1 (тип GF+PS). Вторичное стекловолокно получали путём термической обработки отходов стеклопластика на воздухе при 600 °С. Полученное из указанного отхода волокно представляет собой порошок, который состоит из стекловолоконных фрагментов диаметром 12-13 мкм и длиной порядка 100 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Продукт термической переработки деталей оргтехники из стеклопластика; слева – внешний вид, справа – СЭМ с увеличением  $\times 500$

Данное стекловолокно из оргтехники хорошо перемешивается с сухими компонентами, тем самым равномерно распределяется по всей смеси. Добавление вторичного стекловолокна к сырью (масс. %: перлит – 70, гипс со стекловолокном – 30) вели в количестве 0,5, 1, 1,5% от общей массы сырьевой смеси. Полученные при добавлении воды композиции отверждали на воздухе в течение 2 ч и сушили при 70-80 °С 1 час. Для них многократным повторением определяли пределы прочности при сжатии и изгибе по ГОСТ 310.4-81. Полученные результаты позволяют сделать выводы о возможности применения вторичного стекловолокна для армирования строительных материалов (таблица 2).

Таблица 2. Прочность композиционного материала с добавлением вторичного стекловолокна (ВСВ)

| Прочность, МПа | Добавка ВСВ, масс. % |     |     |     |
|----------------|----------------------|-----|-----|-----|
|                | 0                    | 0,5 | 1   | 1,5 |
| Сжатие         | 2,8                  | 2,2 | 4,3 | 1,3 |
| Изгиб          | 2,8                  | 3,1 | 2,8 | 2,9 |

При добавке стекловолокна 0,5 % пределы прочности изменились по-разному: при сжатии снизился на 21%, при изгибе – повысился на 11 %. Образцы с добавлением 1 % стекловолокна резко увеличили свою предельную прочность при сжатии – на 54%. Введение 1,5 % стекловолокна не повлияло на прочность при изгибе, но, наоборот, заметно снизило прочность при сжатии – на 54%.

Обобщая результаты дисперсного армирования гипсовых изделий, следует отметить сложное влияние добавки наполнителя на прочностные свойства гипсовых композитов. Отмеченные положительные эффекты, по-видимому, связаны с адгезией стеклянных волокон и матрицы и распределением нагрузки по ним (химических предпосылок их взаимодействия нет). Снижение прочности при сжатии материала может быть обусловлено его разрыхлением или неравномерным распределением волокон.

Таким образом, в работе показана возможность изготовления армированных гипсовых изделий с использованием стекловолокна, регенерированного из отходов стеклопластика, и установлено оптимальное его количество (1 масс. %), повышающее предел прочности при сжатии как основной показатель качества. Выяснение механизма взаимодействия компонентов системы требует дополнительных исследований.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

#### Список литературы

- Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов. Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 6 (24), с. 69-74.
- Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. № 8. Ст. 09. Режим доступа: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.09.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
- Клименко Н.Н., Нистратов А.В., Киселева К.И., Делицын Л.М., Сигаев В.Н. применение вторичного углеродного волокна для армирования композиционного материала на основе щелочеактивированного доменного шлака. Стекло и керамика. 2020. № 11. С. 28-31.
- Sankar Karuppanan Gopalraj & Timo Kärki. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis, SN Applied Sciences volume 2, Article number: 433 (2020), <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2195-4>.

УДК 579.264

Смирягин Е.А., Горчакова Л.Д., Евдокимова С.А., Шакир И.В.

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ИНУЛИНОВОГО ТИПА ИЗ ПЛОДОВ ЖЕЛУДЕЙ

**Смирягин Егор Антонович**, студент 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: [egorsmiryagin876@gmail.com](mailto:egorsmiryagin876@gmail.com)

**Горчакова Любовь Дмитриевна**, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: [l6tel@mail.ru](mailto:l6tel@mail.ru)

**Евдокимова Светлана Александровна**, аспирант кафедры биотехнологии, ассистент кафедры биотехнологии;

**Шакир Ирина Васильевна**, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В данной работе проведена оценка применения плодов желудей как источника пребиотических полисахаридов инулинового типа. Исследовано влияние гидромодуля и предварительного обезжиривания сырья на выход полисахаридов при водной экстракции измельченного сырья. Результаты показывают, что предварительная экстракция липидов не целесообразна, поскольку она не повышает выход углеводов в пределах варьирования гидромодуля (от 6 до 18). Обезжиренное сырье может показать лучший результат при увеличении гидромодуля, однако повлечет за собой значительное повышение объема экстракционной смеси, усложнит и замедлит дальнейшее выделение. Наибольший выход углеводов получен при экстракции сырья без предварительного обезжиривания при гидромодуле 16 и составил 61% от СВ экстрагируемого сырья. Таким образом желуди являются перспективным источником пребиотиков углеводной природы, что в дальнейшем будет подтверждено микробиологическими исследованиями.*

**Ключевые слова:** пребиотики, полисахариды, экстракция, гидромодуль, желудь

## PERSPECTIVE OF ISOLATION OF INULIN TYPE POLYSACCHARIDES FROM ACORNS FRUIT

Smiryagin E.A., Gorchakova L.D., Evdokimova S.A., Shakir I.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*In this work, we evaluated the use of acorns as a source of inulin-type prebiotic polysaccharides. The influence of the hydromodulus and preliminary degreasing of raw materials on the yield of polysaccharides during water extraction of crushed raw materials was studied. The results show that pre-extraction of lipids is not advisable, since it does not increase the yield of carbohydrates within the range of hydromodulus (from 6 to 18). Fat-free raw materials can show the best result with an increase in hydromodulus, however, it will entail a significant increase in the volume of the extraction mixture, complicate and slow down further extraction. The highest yield of carbohydrates was obtained during the extraction of raw materials without preliminary degreasing at a hydromodulus of 16 and amounted to 61% of the hydromodulus of the extracted raw materials. Thus, acorns are a promising source of carbohydrate prebiotics, which will be further confirmed by microbiological studies.*

**Keywords:** prebiotics, polysaccharides, extraction, hydromodulus, acorn

В толстом кишечнике человека присутствует сообщество микроорганизмов – микробиота, которое помогает в пищеварении, поддерживает иммунитет, синтезирует витамины, защищает от патогенов и выполняет множество других полезных функций. [1, 2] Употребление некачественных продуктов, отсутствие в рационе достаточного количества необходимых микро- и макроэлементов, нерегулируемое потребление быстрых углеводов, стресс и неблагоприятная экологическая обстановка наносят серьёзный вред человеку, нарушая состав кишечной микробиоты. [2] Отдельного внимания заслуживает проблема регулярного потребления антибиотиков, негативно влияющих на микробное сообщество кишечника и расширяющих спектр антибиотико-резистентных патогенов. Поврежденная

антибиотиками микробиота подвергается контаминации антибиотико-резистентных патогенных бактерий, что зачастую вызывает вторичные госпитальные инфекции. [3] Также опасность представляют пищевые контаминанты — конкурентноспособные организмы по отношению к представителям здоровой микробиоты кишечника человека. [4]

Поэтому для поддержания здоровья человека помимо тривиальных компонентов питания необходимы также специализированные продукты, способные определенным образом воздействовать на организм человека и/или микробиоту кишечника. Такие компоненты питания называются функциональными, а наибольший положительный эффект на кишечное микробное сообщество среди

них оказывают пробиотики, пребиотики и синбиотики. [5] Пребиотики – это вещества, не усваивающиеся и не всасывающиеся в верхних отделах желудочно-кишечного тракта, и попадающие неизменными в толстый кишечник, где избирательно стимулируют полезных членов микробиоты, что, в конечном итоге, приносит пользу макроорганизму. [6]

Наибольшей доказательной базой пребиотического эффекта обладают такие вещества как инулин и фруктоолигосахариды (ФОС), которые в промышленных масштабах получают из клубней топинамбура и корней цикория. [7] Однако, существуют и другие источники данных пребиотиков: лопух большой [8], лук, чеснок, иерусалимский артишок и другие. [7] При выделении пребиотических углеводов из плодов желудей было доказано с помощью ядерного магнитного резонанса, что выделенные полисахариды имеют структуру соответствующую инулину. [9] Было доказано, что эффективность пребиотических полисахаридов может значительно различаться в зависимости от структуры и степени полимеризации. Так, например, было выявлено, что фруктаны из корней лопуха с большей степенью полимеризации, в синбиотической композиции с пробиотическим штаммом бифидобактерий, лучше подавляют пищевой контаминант, чем менее крупные полисахариды, выделенные из этого растения. [8] В целом, было показано, что при направленном комбинировании пробиотика и пребиотика, синбиотики могут проявлять высокую антагонистическую способность в отношении кишечных патогенов и контаминантов пищи, что делает их потенциальной заменой антибиотикам. [10]

Экстракты растений – источников пребиотических веществ, могут содержать смесь полисахаридов различной структуры и степени полимеризации, а также различные вещества (например, полифенолы) с потенциальным положительным эффектом, что обуславливает значительный интерес к ним как источникам компонентов функционального питания. [11] Для выделения желаемых веществ из растительного сырья в первую очередь необходимо определить экспериментально параметры экстракции и подобрать методы очистки для получения биологически-активного вещества, с минимальным содержанием сторонних примесей.

Поэтому, целью данной работы являлся подбор условий экстракции и предварительной обработки плодов желудей для оптимального выделения пребиотических полисахаридов инулинового типа с целью дальнейшего применения данного сырья как источника высокоэффективных пребиотиков.

Объектом исследования являлись плоды желудей, собранные в Одинцовском районе осенью 2021 года.

Экстракцию полисахаридов проводили по методикам, описанным в работах [8] и [9], с

некоторыми модификациями. Высушенные желуди дробили до образования частиц диаметром 0,1 – 5 мм. Часть сырья предварительно обезжиривали коммерческим органическим растворителем «Нефрас» марки П 65/70 в аппарате Сокслета на водяной бане с температурой 85-90 °С в течение 2-2,5 ч (12-14 циклов). Далее проводили водную экстракцию полисахаридов с варьированием гидромодуля (ГМ) от 6 до 18 и оценивали содержание углеводов в экстрактах по методу Бертрена-Шорля (с предварительным гидролизом 1:1 2Н HCl, 40 мин, на кипящей водяной бане) и фенол-серным методом. Содержание липидов в исходном и обезжиренном сырье оценивали по экстракции смесью этанол-хлороформ в аппарате Сокслета. Определение содержания белков в сырье проводили по методу Кьельдаля.

По результатам физико-химических методов анализа в дробленном растительном сырье содержалось 92,1 % сухих веществ, среди которых было 12,1 % СВ липидов, 4,51 % белковых веществ и 25-30 % СВ веществ углеводной природы. Предварительная экстракция нефрасом снижала содержание жиров до следовых количеств (менее 0,1 %), не влияя на остальные компоненты сырья.

Для оценки влияния ГМ (соотношения воды к сухой массе сырья при водной экстракции) и наличия липидов на выход полисахаридов водную экстракцию проводили с необработанным дробленным сырьем и обезжиренным сырьем при варьировании ГМ от 6 до 18. Выход сахаров оценивали по результатам фенол-серного метода анализа, с калибровкой по коммерческому инулину (марка HSI, Synergy, Orafit, Бельгия) или глюкозе. Результаты представлены на рисунке 1.

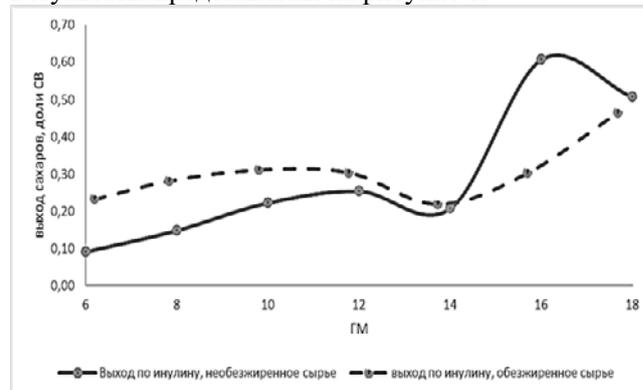


Рисунок 1. Выход углеводов в %СВ сырья после водной экстракции обезжиренного (прерывистая линия) и необезжиренного сырья (непрерывная линия) в зависимости от гидромодуля.

По полученным результатам можно сделать вывод, что предварительная экстракция липидов из желудей незначительно влияет на выход углеводов при последующей водной экстракции. В выбранных пределах варьирования ГМ обезжиренное сырье показывает лучшие результаты при значениях ГМ ниже 14, однако, при больших значениях ГМ сырье без предварительного обезжиривания экстрагируется лучше. Максимальный выход достигается при

использовании необезжиренного сырья при ГМ 16 и составляет 61% СВ.

Следует отметить, что за пределами варьирования, при ГМ выше 18, возможен более высокий выход углеводов для обезжиренного сырья. Однако, при повышении ГМ увеличивается общий объем экстракционной смеси, а значит, понижается концентрация углеводов в экстракте и усложняются процессы очистки и концентрирования. Кроме того, стадия обезжиривания требует больших временных затрат на саму экстракцию и дальнейшее высушивание сырья от органического растворителя, который может негативно повлиять на дальнейшее пищевое применение выделенных полисахаридов.

Таким образом, наиболее оптимальный режим экстракции: водная экстракция измельченного сырья, без предварительного удаления липидов, при соотношении воды и сырья 16:1. При соблюдении подобных параметров можно получить до 60 г углеводов с пребиотическим потенциалом из 100 г сухих желудей, что обуславливает перспективность данного сырья как источника пребиотиков. Однако, требуются дальнейшие исследования для обоснования и оценки пребиотических свойств выделенных фруктанов инулинового типа.

#### Список литературы

1. Heintz-Buschart A., Wilmes P. Human gut microbiome: function matters //Trends in microbiology. – 2018. – Т. 26. – №. 7. – С. 563-574.
2. Ramos S., Martín M. Á. Impact of diet on gut microbiota //Current Opinion in Food Science. – 2020. – Т. 37. – С. 83-90.
3. Beloborodova N.V. Integration of metabolism in man and his microbiome in critical conditions. *Obshchaya Reanimatologiya = General Reanimatology*. 2012; 8 (4): 42-54.
4. Кайшев В.Г., Серегин В.С. Функциональные продукты питания: основа для профилактики заболеваний, укрепления здоровья и активного долголетия // Пищевая промышленность. – 2017. – №. 7. – С. 8-14
5. Tufarelli V. et al. An overview on the functional food concept: prospectives and applied researches in probiotics, prebiotics and synbiotics //Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences. – 2016. – Т. 4. – №. 3, Suppl. – С. 273-278.
6. Gibson G. R. et al. Expert consensus document: The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics //Nature reviews Gastroenterology & hepatology. – 2017. – Т. 14. – №. 8. – С. 491-502.
7. Wan X. et al. The physiological functions and pharmaceutical applications of inulin: A review //Carbohydrate Polymers. – 2020. – Т. 246. – С. 116589.
8. A Study on the Synbiotic Composition of Bifidobacterium bifidum and Fructans from Arctium lappa Roots and Helianthus tuberosus Tubers against Staphylococcus aureus/ Evdokimova S.A., Nokhaeva V.S., Karetkin B.A., Guseva E.V., Khabibulina N.V., Kornienko M.A., Grosheva V.D., Menshutina N.V., Shakir I.V., Panfilov V.I. //Microorganisms. – 2021. – Т. 9. – №. 5. – С. 930.
9. Tadayoni M., Sheikh-Zeinoddin M., Soleimani-Zad S. Isolation of bioactive polysaccharide from acorn and evaluation of its functional properties //International Journal of Biological Macromolecules. – 2015. – Т. 72. – С. 179-184.
10. Mathipa M. G., Thantsha M. S. Cocktails of probiotics pre-adapted to multiple stress factors are more robust under simulated gastrointestinal conditions than their parental counterparts and exhibit enhanced antagonistic capabilities against Escherichia coli and Staphylococcus aureus //Gut pathogens. – 2015. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-14.
11. Rashmi H. B., Negi P. S. Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits //Food Research International. – 2020. – Т. 136. – С. 109298.

УДК 661.183.2:631.561.72.544.723

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

## СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ ШЕЛУХИ РИСА, ВЫРАЩЕННОГО В МЬЯНМЕ

Со Вин Мьинт – кандидат технических наук, докторант; sawwinmyint86@gmail.com.

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент.

Клушин Виталий Николаевич – доктор технических наук, профессор.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Растительные отходы многочисленных производств Мьянмы в большинстве своем используют неэффективно. Данные научно-технической информации свидетельствуют, что на основе подобных сходных по природе отходов можно получать достаточно дорогостоящие продукты в виде углеродных адсорбентов сравнительно высокого качества, предназначенных в основном для решения задач глубокой очистки промышленных стоков и выбросов. Условия получения и структурно-адсорбционные свойства активных углей, полученных переработкой крупнотоннажных отходов пищевых предприятий Мьянмы в виде шелухи риса, охарактеризованы в публикации.*

*Ключевые слова: отходы обрушения зерен риса, пиролиз, парогазовая и химическая активация, углеродные адсорбенты*

## STRUCTURAL AND ADSORPTION PARAMETERS OF ACTIVE CARBONS OBTAINED ON THE BASIS OF RICE HUSK GROWN IN MYANMAR

Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*Most of Myanmar's plant wastes are used inefficiently. The data of scientific and technical information indicate that on the basis of wastes of the same type and similar in nature, it is possible to obtain quite expensive products in the form of coal adsorbents of relatively high quality, intended mainly for solving the problems of deep purification of industrial effluents and emissions. In this article, the author focuses on obtaining an effective adsorbent from the most common type of agricultural waste (rice husk).*

*Key words: chemical activation, steam-gas activation, adsorbent, rice husk, pyrolysis.*

### Введение

В Мьянме – одной из крупнейших стран Юго-Восточной Азии возделывание риса является приоритетным среди других видов сельскохозяйственной продукции пищевого назначения. Рис выращивают во всех регионах страны, хотя наибольшая доля приходится на регион Дельты (включая 23% урожая в сезон дождей и 57% в засушливый сезон). Для выращивания этой культуры из 67,6 млн. га сельскохозяйственных земельных угодий используют 12,8 млн. га. Производство риса составляет примерно 43% от общего объема всей названной продукции в стране. В 2019 году, в частности, на специализированных предприятиях Мьянмы получено около 13 миллионов метрических тонн шлифованного риса, что делает ее седьмым по величине производителем риса в мире [1].

При массовом возделывании и производстве риса в виде отходов получают различные побочные продукты, такие как дробленый рис и рисовые отруби, которые могут быть полностью использованы в пищевой промышленности, а также рисовая солома и рисовая шелуха, в основном используемые для кормления животных и ухода за ними, производства продуктов питания, отопления. Среди них рисовая шелуха скапливается на производствах, занятых обрушением зерен урожая

риса, в больших объемах. При переработке в крупную обмолоченных рисовых зерен массовый выход шелухи составляет около 20 % [2] Этот дешевый отход традиционно используют в качестве топлива для небольших электрических генераторов, хотя в последние годы на его основе разработан с применением полимерных смол ряд продуктов, включающий полимерные композитные и пиломатериалы, служащие в качестве заменителей натуральной древесины, а также брикеты и гранулы различных форм и размеров, которые можно использовать для производства энергии и в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов. Так, рисовую шелуху широко изучали, как сырье для получения углеродсодержащих материалов, служащих, в частности, накопителями электроэнергии. В целом переработка рисовой шелухи с получением подобных продуктов повышенной стоимости представляет существенно более значимую альтернативу названным направлениям использования ее крупнотоннажных отходов. Адсорбенты типа активных углей обычно производят из лигноцеллюлозных отходов и угольных материалов с высоким содержанием углерода. Их подвергают термической обработке с целью удаления летучих веществ и активируют для обеспечения развития мелких пор, увеличивающих площадь удельную поверхность, доступную для

адсорбции или химической реакции [3]. Существуют два пути получения активированного угля: физическая и химическая активация. Физическую активацию проводят в диапазоне надлежащих температур после обработки сырья пиролизом (в зависимости от степени карбонизации материала) наиболее часто водяным паром. При химической активации сырье пропитывают определенными химическими веществами в виде кислот, сильных оснований или солей (например, фосфорной кислотой, гидроксидами калия и натрия, хлоридами кальция и цинка), после чего подвергают пиролизу. При этом свойства активных углей задают путем изменения соотношения углерода и химических реагентов, а также температуры процесса обычно в пределах от 400 до 600 °С [4]. Активированные угли вследствие их высокой пористости и удельной поверхности, способности к регенерации и циклическому применению, безопасности и технологичности широко используют для удаления низких концентраций целевых примесей из различных паровых и жидких сред и потоков [5].

#### Экспериментальная часть

Для оценки качества получаемых из указанных отходов активированных углей проведена рекомендованная в литературе [5] переработка продукта пиролиза образцов рисовой шелухи, отобранной на одном из предприятий Мьянмы. Условия пиролиза (скорость нагревания 10 °С/мин, конечная температура 600 °С, отсутствие изотермической выдержки) были приняты согласно [6]. В этих условиях с выходом ~50 % получен карбонизат рисовой шелухи с величиной суммарной пористости по воде ( $V_{\Sigma}$ ) 0,7 см<sup>3</sup>/г и показателями поглощения по метиловому голубому (МГ) 160 и йоду (I) 68 мг/г, парам ( $V_s$ ) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - 0,09, CCl<sub>4</sub> - 0,02 и H<sub>2</sub>O - 0,08 см<sup>3</sup>/г. Адсорбционную способность этого

материала удалось значительно повысить, удалив из него кремнезем и химически активировав образующийся углеродный остаток согласно методике, описанной в [6], с использованием раствора NaOH и получением в результате порошка аморфного SiO<sub>2</sub> белого цвета чистотой 98 % и гравиметрической плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> (выход по кремнию 18 %).

Карбонизированный остаток, отмытый от примеси силикатного раствора и высушенный до постоянного веса, отдельными порциями пропитывали растворами ZnCl<sub>2</sub> для обеспечения различного соотношения ZnCl<sub>2</sub>:C в высушенных образцах, которые затем подвергали пиролизу со скоростью нагревания 10 °С/мин до 650 °С при отсутствии изотермической выдержки. Полученные активированные угли, отмытые от избытка ZnCl<sub>2</sub> и высушенные, характеризуют показатели, представленные в табл. 1.

Как видно из таблицы 1, оптимальным является отношение ZnCl<sub>2</sub>:C=1:1. Таблица 2 иллюстрирует влияние длительности изотермической выдержки такого материала при 650 °С на оцениваемые характеристики активированного угля.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о наибольшей целесообразности проведения процесса при времени изотермической выдержки 30 мин.

Результаты парового активирования того же углеродного остатка, проведенной нагреванием с интенсивностью 15 °С/мин до 850 °С при длительности последующей изотермической выдержки 60 мин и удельном расходе водяного пара 3 г на 1 г полученного активного угля, сопоставлены в таблице 3 с аналогичными указанного продукта химической активации и активного угля паровой активации, полученного из скорлупы кокосовых орехов (СКО), выращенных в Мьянме [7.].

**Таблица 1.** Технические показатели активных углей разной степени пропитки

| Отношение ZnCl <sub>2</sub> :C | Выход, % | V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г | Величины V <sub>s</sub> (см <sup>3</sup> /г) по паром |                  |                  | Адсорбция, мг/г |     |
|--------------------------------|----------|-------------------------------------|---|------------------|------------------|-----------------|-----|
|                                |          |                                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                         | CCl <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | I               | МГ  |
| 0,75:1                         | 25       | 1,00                                | 0,25  | 0,21             | 0,06             | 635             | 351 |
| 1:1                            | 25       | 1,02                                | 0,28  | 0,22             | 0,07             | 635             | 340 |
| 2:1                            | 21       | 1,00                                | 0,28  | 0,20             | 0,09             | 401             | 90  |
| 3:1                            | 21       | 1,02                                | 0,28  | 0,14             | 0,05             | 250             | 15  |

Примечание: V<sub>Σ</sub> - показатель суммарного объема пор по воде

**Таблица 2.** Показатели активированного угля в зависимости от длительности изотермической выдержки при 650 °С

| Время выдержки, мин | Выход, % | V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г | Величины V <sub>s</sub> (см <sup>3</sup> /г) по паром |                  |                  | Адсорбция, мг/г |     |
|---------------------|----------|-------------------------------------|---|------------------|------------------|-----------------|-----|
|                     |          |                                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                         | CCl <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | I               | МГ  |
| 0                   | 25       | 1,00                                | 0,25  | 0,21             | 0,06             | 635             | 352 |
| 30                  | 26       | 1,01                                | 0,28  | 0,22             | 0,16             | 635             | 340 |
| 60                  | 20       | 0,92                                | 0,14  | 0,09             | 0,22             | 698             | 45  |
| 180                 | 18       | 0,74                                | 0,15  | 0,11             | 0,14             | 635             | 22  |

Таблица 3. Свойства активированных углей химической и парогазовой активации

| Активация    | Выход,<br>% | V <sub>Σ</sub> ,<br>см <sup>3</sup> /г | Величины V <sub>s</sub> (см <sup>3</sup> /г) по паром |                  |                  | Адсорбция, мг/г |     |
|--------------|-------------|--|---|------------------|------------------|-----------------|-----|
|              |             |  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                         | CCl <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | I               | MГ  |
| Парогазовая  | 20          | 0,90                                   | 0,20  | 0,18             | 0,10             | 221             | 196 |
| Химическая   | 25          | 1,01                                   | 0,28  | 0,22             | 0,16             | 635             | 340 |
| Парогазовая* | 15          | 0,38                                   | 0,31  | 0,14             | 0,36             | 620             | 280 |

\* активный уголь на базе СКО

Анализ данных таблицы 3 указывает на существенные различия в величинах выхода целевых продуктов по отношению к исходному сырью. Наряду с этим активный уголь химической активации, полученный на основе рисовой шелухи, превосходит таковой парогазовой активации для того же сырья по величинам поглощения использованных тестовых веществ, хотя показатели их суммарной пористости примерно одинаковы. Однако оба адсорбента сильно уступают углю СКО в величине микропористости при сравнительной близости значений поглощения I и MГ.

### Заключение

Изученные структурно-адсорбционные и технические показатели активных углей парогазовой и химической активации, полученных с использованием в качестве сырья крупнотоннажных отходов пищевых предприятий Мьянмы в виде рисовой шелухи, указывают на перспективность исследования эффективности их прикладного использования прежде всего в процессах глубокой очистки производственных выбросов и сбросов, разработка и реализация которых представляются крайне актуальными задачами среди острых проблем охраны биосферы в республике Союз Мьянма.

### Список литературы

1. Раскрытие сельскохозяйственного потенциала Мьянмы 03, 27, 2016 [ [https://blogs.worldbank.org/eastasiapacific/unleashing-myanmar-agricultural-](https://blogs.worldbank.org/eastasiapacific/unleashing-myanmar-agricultural-potential)

### [potential](#)

2. «Восточная Азия / Юго-Восточная Азия: Бирма - Всемирный справочник - Центральное разведывательное управление». [www.cia.gov](http://www.cia.gov). Проверено 26 января 2020 г.

3. А. Абрахам, А.К. Мэтью, Р. Синдху, А. Панди, П. Бинод: Потенциал рисовой соломы для биопереработки: обзор Биоресурс. Технологии, 215 (2016), стр. 29-36.

4. В. Xue, X. Wang, Y. Feng, Z. Chen, X. Liu, Самостоятельный синтез легированного азотом пористого углерода, полученного из рисовой шелухи, для изготовления суперконденсаторов с высокими объемными характеристиками, J. Energy Storage 30 (2020 г.)

5. Использование рисовой шелухи для производства аморфного кремнезема высокой чистоты. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.saveplanet.su/tehnno\\_377.html](http://www.saveplanet.su/tehnno_377.html) (дата обращения: 11.09.2015).

6. Со Вин Мьинт, Аунг Хтут Тху, Клушин В.Н. «Технические показатели активного угля, полученного химической активацией углерода пиролизом рисового лесника», Девятый междунар. конф. о достижениях в области биоинформатики, биотехнологии и инженерии окружающей среды - ABBE 2019, Рим. ISBN No. 978-1-63248-180-1

7. Со Вин Мьинт Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угди. Автореферат дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 16 с

УДК 541.124:628.3

Соколова М.В., Иванцова Н.А.

## ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ТАНИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Соколова Мария Владимировна – бакалавр 4-го года обучения кафедры биотехнологии и промышленной экологии; m15523coolm@yandex.ru.

Иванцова Наталья Андреевна - к. х. н., доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье представлены результаты окислительной деструкции водного раствора танина с использованием озонирования. Установлено, что эффективность очистки слабощелочного раствора танина достигает 99%, а слабокислого 60% и зависит от времени окисления. Определено, что при озонировании щелочного раствора танина pH его снижается с 11 до 7.*

*Ключевые слова: окисление, танин, дубильная кислота, озонирование, водоочистка.*

## OZONIZATION OF AQUEOUS SOLUTION OF TANIN UNDER ALKALINE CONDITIONS

Sokolova M.V., Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article presents the results of oxidative degradation of an aqueous solution of tannin using ozonation. It has been established that the purification efficiency of a slightly alkaline tannin solution reaches 99%, and a slightly acidic solution reaches 60% and depends on the oxidation time. It was determined that during ozonation of an alkaline solution of tannin, its pH decreases from 11 to 7.*

*Key words: oxidation, tannin, tannic acid, ozonation; water treatment.*

**Введение**

В кожевенной промышленности происходит образование большого количества жидких отходов (сточных вод), которые попадают в окружающую среду через три различных потока: поток пропитанного щелока, поток хрома и третий поток, в который поступают сточные воды из оставшихся процессов, проводимых в кожевенной промышленности. В основном, третий поток вносит в окружающую среду высокую нагрузку за счет наличия в нем органических и неорганических загрязнителей, большое количество твердых и жидких отходов. Неочищенный сброс сточных вод кожевенного завода, содержащих большое количество органического углерода, высокие уровни химического потребления кислорода (ХПК) и биохимического потребления кислорода (БПК), красители, жиры, трехвалентный хром, сульфиды, хлориды, кальций, магний, органические соединения и другие токсичные соединения в естественных водоемах влияют на водную экосистему. Также эти сбросы попадают в грунтовые воды, что в конечном итоге увеличивает риск для здоровья людей и животных [1, 2]. Присутствие красителей в составах воды, таких как азо- и металлокомплексы, ингибирует рост водной флоры и фауны а также индуцирует острую и хроническую цитотоксичность. Присутствие жиров влияет на эффективность переноса кислорода в процессе аэробной обработки и вызывает цитотоксичность из-за присутствия поверхностно-активных веществ. Наконец, присутствие природных и синтетических дубильных веществ может вызвать ингибирующие условия для биомассы при биологической очистке.

Одними из основных токсикантов для гидросферы являются различные органические

соединения, в том числе и многоатомные спирты. Одним из таких веществ является танин или дубильная кислота. Танин, добываемый из растений, преимущественно из коры деревьев, используется в пищевой промышленности, медицине и виноделии. Но особенно широкое применение получил в кожевенной и нефтедобывающей промышленности. Очистные сооружения на промышленных предприятиях с применением стандартных методов не могут обеспечить качественной очистки сточных вод, так как в технологии таниды модифицируют посредством добавления различных катионов металлов.

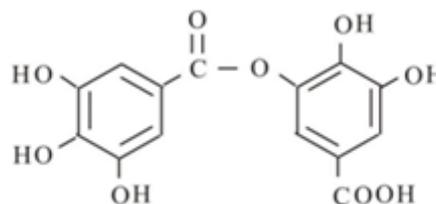


Рис.1. Структурная формула танина [2]

Для улучшения экологической ситуации разрабатываются и исследуются различные деструктивные методы очистки сточных вод от подобных поллютантов. В последнее время в теоретических и лабораторных (экспериментальных) исследованиях находят применение комбинированные методы окислительной деструкции органических соединений, адсорбционные, мембранные. Для очистки сточных вод следует применять методы, которые экономичны и эффективно борются с токсичными и биологически стойкими органическими соединениями. Одним из таких методов было выбрано озонирование. Озонирование является одним из эффективных

методов очистки воды. Знание механизмов разложения разнообразных органических соединений (в частности танина) позволит создать в будущем системы, являющиеся эффективными как с точки зрения охраны окружающей среды, так и экономического эффекта.

Целью данного исследования была оценка эффективности озонирования на окислительную деструкцию щелочного раствора танина и сравнение данных с озонированием слабокислого раствора танина.

### Объекты и методы исследования

Исходная концентрация танина варьировалась в диапазоне от 5 до 100 мг/л. Рабочий раствор танина подщелачивали NaOH до pH 11. Определение танина до и после окисления осуществляли спектрофотометрическим методом на основе цветной реакции танина с нитритом натрия [3]. Исследования по окислительной деструкции модельных стоков танина объемом 100 мл проводили на лабораторной озонирующей установке XR-ZJ-1GT (рис. 2) мощностью 10 Вт, представленной на рис. 1. Производительность установки – 1000 мг/ч. Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2.5 мг O<sub>3</sub> на 1 л воздуха в минуту. Время озонирования варьировали в диапазоне от 1 до 30 мин.

Для измерения pH растворов использовали pH-метр pH-150MI.

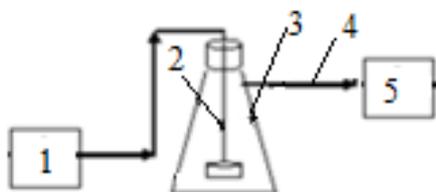


Рис. 2. Схема лабораторной установки по озонированию танина

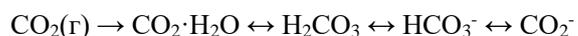
1 – генератор озона (XR-ZJ-1GT), 2 – распределитель озона, 3 – реактор, 4 – отвод остаточного озона, 5 – сосуд с гопкалитом для разложения озона

### Обсуждение результатов

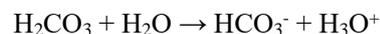
В предыдущих исследованиях по озонированию водного раствора танина (концентрация 100 мг/л) при pH 5 было определено, что с увеличением времени озонирования от 1 до 30 мин концентрация танина снижается лишь в 2,4 раза и достигает эффективности максимум 60 %. Поэтому данная работа посвящена исследованию процесса озонирования на слабощелочной водный раствор танина при pH = 11.

Экспериментально обнаружено (рис. 3), что концентрация танина при озонировании его водного щелочного раствора снижается экспоненциально. При этом значение pH также снижается с 12 до 7 единиц при времени озонирования от 1 до 30 мин. Данный факт, вероятно, связан с тем, что газовая

смесь, подаваемая при озонировании танина, помимо озона содержит и другие газы, входящие в состав воздуха, в том числе и гидроксид углерода. Углекислый газ в свою очередь имеет высокую растворимость и растворяется с образованием угольной кислоты по схеме [4]:



Угольная кислота подвергается обратимому гидролизу, повышая при этом кислотность среды по реакции:



Таким образом, повышение содержание растворенного углекислого газа в обрабатываемом растворе танина приводит к снижению pH. Также присутствие в воздухе азота может оказывать влияние на снижение pH. При этом происходят реакции взаимодействия азота и озона. Однако здесь необходимы дополнительные исследования, чтобы подтвердить данный факт.

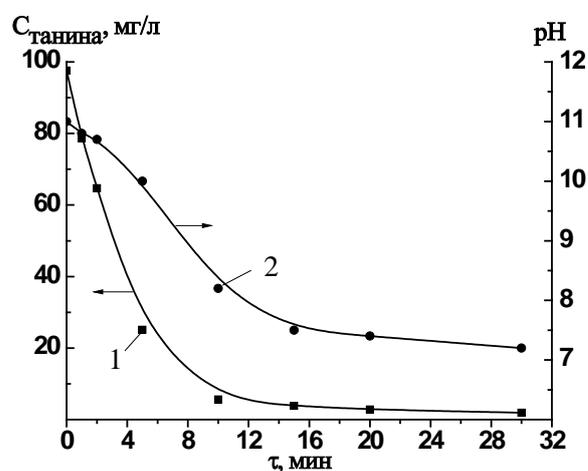


Рис. 3. Кинетика озонирования водного раствора танина

Для нахождения скорости озонирования, проводилась обработка кинетических кривых разложения танина с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0. С помощью графического метода определения констант скоростей разложения, определяли порядок реакции. Для этого построили графики зависимости концентрации танина от времени для нулевого, первого и второго порядков. Далее методом наименьших квадратов для каждой кривой построена аппроксимирующая прямая и рассчитаны коэффициенты аппроксимации. Расчеты показали, что константа скорости озонирования слабощелочного раствора танина (pH=11) составила 0,1922 мин<sup>-1</sup>, а слабокислого (pH=5) – 0,0401 мин<sup>-1</sup>, т.е. в 4,7 раза выше.

Определение влияния исходной концентрации танина на эффективность очистки (рис. 4) его при озонировании (15 минут) показало, что с увеличением исходной концентрации водного раствора танина эффективность очистки практически не меняется в пределах погрешности и составляет 95-100 %.

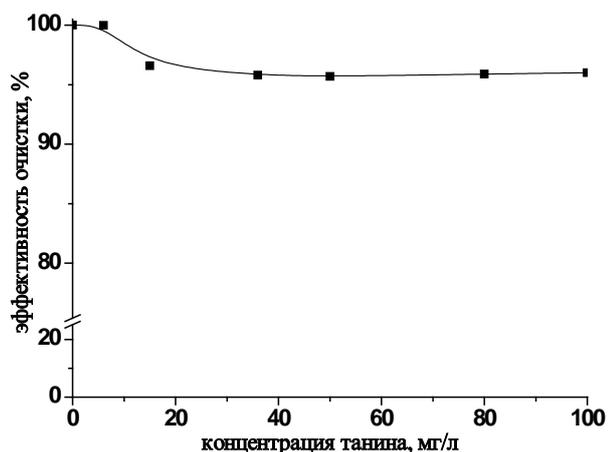


Рис. 4. Зависимость эффективности очистки от концентрации танина (время озонирования 15 мин).

Изучение окислительной деструкции танина с использованием высокоэффективных окислительных методов (озонирование, УФ-окисление и подобные) с целью получения высокого качества очищенной воды продолжают и в настоящее время.

#### Заключение

Таким образом, показано, что эффективность окисления полифенольных соединений, на примере танина, в щелочной среде возрастает, поскольку в щелочной среде скорость разложения озона увеличивается, тем самым происходит накопление реакционных кислородсодержащих радикалов. Эффективность очистки воды от дубильной кислоты

(танина) в слабощелочной среде протекает более интенсивно и достигает 99 %.

#### Список литературы

1. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP) / S. Korpe, Bethi B., Sonawane S. H., Jayakumar K. V. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – № 59. – С. 1-9.
2. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review / Sneha Korpe, P.Venkateswara Rao // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – № 9.
3. Шалбуев Дм.В. Практикум по оценке качества сточных вод кожевенно-меховых предприятий : учебное пособие / Дм.В. Шалбуев. – Улан-Удэ : ВСГТУ, 2006. – 77 с.
4. Исследование изменения рН воды при озонировании / Шабалина А.В., Фахрутдинова Е.Д., Федотова М.И., Белова К.А., Быкова П.В. // *Вестник Томского государственного университета*. – 2013. - № 375. – С. 200-203.
5. Стукова О.Ю., Крупина Т.С. / Интенсификация использования и воспроизводства лесов Сибири и Дальнего Востока // *Дубильные вещества дуба монгольского : сборник научных докладов Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию образования Дальневосточного научно-исследовательского института лесного хозяйства*. 10-11 октября 2019 г. – Хабаровск : Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства, 2019. – С. 179-182.

УДК 663.052

Стасенко А.И., Романова М.В., Белодед А.В.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АДАПТАЦИИ БАКТЕРИЙ *XANTHOMONAS CAMPESTRIS* К ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ СТРЕССУ НА БИОСИНТЕЗ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ

**Стасенко Александра Игоревна**, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Романова Мария Васильевна**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Белодед Андрей Васильевич**, к.б.н., доцент кафедры биотехнологии, avbeloded@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В настоящей работе представлено влияние адаптации к окислительному стрессу, вызванному экзогенным пероксидом водорода, на культуру бактерий *Xanthomonas campestris* и биосинтез ксантана. В результате исследования установлена разница в морфологии неадаптированной и адаптированной культур, выражающаяся в незначительном изменении формы бактерий и цветности культуры. Анализ молекулярной массы, мономерного состава, концентрации синтезируемого ксантана в культуральной жидкости и вязкости его водных растворов показал изменение этих характеристик у полисахарида адаптированной культуры, что может свидетельствовать о положительном влиянии адаптации на биосинтез ксантана и его качественные характеристики.

**Ключевые слова:** *Xanthomonas campestris*, экзополисахариды, ксантан, адаптация, окислительный стресс

## STUDY OF THE EFFECT OF ADAPTATION OF *XANTHOMONAS CAMPESTRIS* BACTERIA TO OXIDATIVE STRESS ON XANTHAN GUM BIOSYNTHESIS

Stasenko A.I., Romanova M.V., Beloded A.V.\*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*e-mail: avbeloded@mail.ru

*This paper presents the effect of adaptation to oxidative stress caused by exogenous hydrogen peroxide on the culture of bacteria *Xanthomonas campestris* and xanthan biosynthesis. As a result of the study, the difference in the morphology of the non-adapted and adapted cultures was established, which is expressed in the insignificant use of the population form and the color of the culture. An analysis of the molecular weight, monomer composition, synthesized xanthan in the culture medium and the viscosity of the liquid of its aqueous solutions showed a change in this characteristic of the selected culture polysaccharide, which may indicate a positive effect of adaptation on xanthan biosynthesis and its qualitative characteristics.*

**Keywords:** *Xanthomonas campestris*, exopolysaccharides, xanthan, adaptation, oxidative stress

### Введение

Ксантан – природный полисахарид, продуцируемый бактериями *p. Xanthomonas*. Он активно применяется в пищевой промышленности для загущения и стабилизации таких продуктов, как заправки для салатов, соусы, плавленые сыры, в хлебопечении ксантан используется для поддержания формы и текстуры хлебобулочного изделия [1]; в нефтяной промышленности он входит в состав буровых растворов, используемых для закачивания в скважины и пласты [2]. Достаточно популярным является его использование в различных средствах личной гигиены (зубных пастах, шампунях, гелях для душа), средствах по уходу за кожей (кремах, лосьонах), средствах для стирки и уборки помещений [3].

Промышленным продуцентом ксантановой камеди являются аэробные мезофильные бактерии *Xanthomonas campestris*, которые представляют собой грамотрицательные палочки с оптимальной температурой роста 25-30°C. Ксантан является вторичным метаболитом, выделяемым в виде капсул и слизи, которые способствуют выживаемости культуры и её устойчивости к внешним раздражителям и различным стрессовым условиям.

Промышленный синтез ксантана осуществляется путем аэробной ферментации, после проведения которой, полисахарид осаждают из культуральной жидкости спиртом, сушат, измельчают в порошок для дальнейшего использования [4].

Окислительный стресс — это явление, вызванное дисбалансом между производством и накоплением активных форм кислорода (АФК) в клетках и тканях и способностью биологической системы обезвреживать эти реактивные продукты. АФК могут участвовать в различных физиологических процессах и обычно генерируются как побочные продукты кислородного метаболизма у животных, растений, грибов, аэробных бактерий и архей. Значительному увеличению продукции АФК способствуют стрессоры окружающей среды (например, УФ, ионизирующее излучение, загрязняющие вещества и тяжелые металлы) и ксенобиотики (например, антибиотики, противоопухолевые препараты). Активное образование АФК приводит к повреждению клеток и тканей [5]. Окислительный стресс у бактерий рода *Xanthomonas* способствует повышению уровня ферментов (каталазы и супероксиддисмутазы), которые защищают микроорганизмы от

ингибирующих рост эффектов [6]. Помимо этого, окислительный стресс способствует увеличению секреции различных веществ, имеющих практическую ценность, например, антибиотика пиоцианина [7], полисахарида ксантана [8]. При культивировании *Xanthomonas campestris* окислительный стресс может вызываться различными стрессорами, такими как пероксид водорода [8], неионогенные поверхностно-активные вещества [9] и другими детергентами [10-11].

Простейшая адаптация бактерий к стрессу происходит во время стационарной фазы роста, при которой клетки испытывают нехватку питательных веществ. Многие грамотрицательные бактерии переходят во время стационарной фазы в такое состояние, которое позволяет им оставаться жизнеспособными в течение длительного периода времени. Как правило, во время этого состояния они становятся сверхустойчивыми к такому типу стресса, как окислительный стресс [12]. Было отмечено, что клетки *Xanthomonas* в стационарной фазе обладают повышенной устойчивостью к  $H_2O_2$ , органическим пероксидам и генераторам супероксидов [13]. В настоящее время регуляторный механизм, контролирующий устойчивость к стрессу у *Xanthomonas*, в достаточной мере не изучен, а некоторые характеристики ответа на стресс отличаются от ответа других бактерий. Однако общим для различных культур микроорганизмов является то, что воздействие низких концентраций индуктора окислительного стресса –  $H_2O_2$ , вызывает высокий уровень устойчивости к последующему воздействию даже летальными концентрациями [14].

### Экспериментальная часть

В качестве объекта для исследования и адаптации была выбрана культура *Xanthomonas campestris* B-2228. Окислительный стресс вызывали внесением в питательную среду сублетальных доз пероксида водорода. С целью определения сублетальной дозы провели культивирование штамма *X. campestris* в колбах объемом 250 мл на термостатируемом шейкере при 180 об/мин и 27 °С, с варьированием концентрации вносимого  $H_2O_2$  в интервале от 0 до 300 мМ  $H_2O_2$ . Состав среды был следующим: сахароза – 30 г/л, триптон – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 10 г/л. Пероксид водорода вносился по достижении замедленной фазы роста (через 24 часа от начала культивирования). После этого культура инкубировалась в течении часа при комнатной температуре и далее осуществлялся рассев на чашки с питательной средой для проведения количественного учета микроорганизмов методом КОХа. Из рисунка 1 следует, что сублетальной для штамма B-2228 является концентрация пероксида водорода 150 мМ. В данном исследовании за сублетальную концентрацию принимали концентрацию пероксида водорода, при которой в условиях эксперимента наблюдалась выживаемость 0,01% популяции клеток *Xanthomonas campestris*.

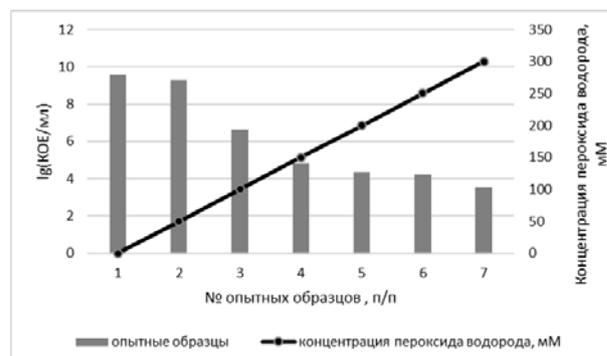


Рис. 1. Определение сублетальной концентрации пероксида водорода у исходного штамма *Xanthomonas campestris* B-2228

Для получения адаптированной культуры провели последовательное пассирование линии продуцента в колбах объемом 250 мл на термостатируемом шейкере при 180 об/мин и 27 °С в течение 3 суток. Адаптация проводилась на жидких средах следующего состава: сахароза – 30 г/л, триптон – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 10 г/л. Пероксид водорода вносили через 24 часа по достижении замедленной фазы роста бактериями. Параллельно вели контрольную линию продуцента ксантана, пассируемую на той же питательной среде, но без внесения  $H_2O_2$ . Количество пассажей составило 15. По окончании адаптации полученная адаптированная и контрольная культуры сравнивались между собой как по внешнему виду, количеству, форме и виду образующихся колоний микроорганизмов, а также микроморфологии, так и по способности обеих культур синтезировать ксантан.

Для подтверждения адаптации полученной культуры было проведено повторное определение чувствительности культуры к пероксиду водорода. В эксперименте показано, что при концентрации 150 мМ наблюдается выживаемость чуть менее 10% клеток *Xanthomonas campestris*, а сублетальная концентрация значительно увеличилась и составила уже 250 мМ  $H_2O_2$  (рис. 2)

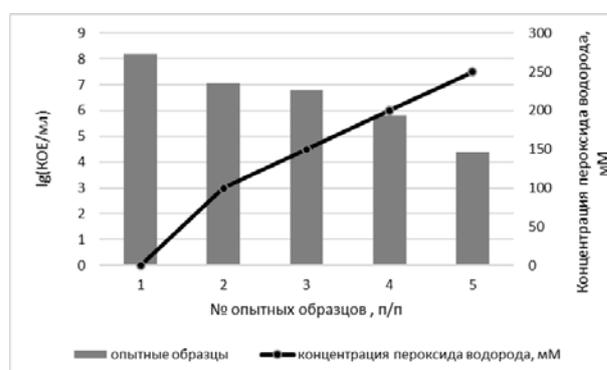


Рис. 2. Определение сублетальной концентрации пероксида водорода  $H_2O_2$  у адаптированной культуры *Xanthomonas campestris*

На следующем этапе исследования сравнивалась морфология культур, а также был проведен их количественный учет. Сравнение микроморфологии

культура показало незначительные изменения длины клеток, палочковидная форма клеток адаптированной культуры стала более округлой. Также было отмечено изменение цвета культуры при росте на жидкой питательной среде. Методом Коха было определено, что на момент окончания культивирования (72 ч) количество клеток у адаптированной и контрольной культур составляло  $3,97 \cdot 10^9$  и  $3,43 \cdot 10^8$  КОЕ/мл соответственно.

Для сравнительной оценки способности синтезировать кантан и характеристики полисахарида, культуры были пересеяны на среду для биосинтеза кантана следующего состава (г/л): сахара (50% р-р) – 50, дрожжевой экстракт – 5,  $MgSO_4$  – 1,  $MnSO_4$  – 0,1,  $K_2HPO_4$  – 7,5,  $KH_2PO_4$  – 7,5,  $(NH_4)_2SO_4$  – 0,5. Объем питательной среды – 35мл, количество вносимого инокулята составляло 10 % от объема питательной среды. pH среды перед стерилизацией доводился до 7,0 раствором 5M NaOH, сахара стерилизовалась отдельно и вносилась в стерильных условиях перед засевом. Культивирование проводили в колбах объемом 250 мл на термостатируемом шейкере при 180 об/мин и 27 °C в течение 5 суток, пероксид водорода вносили через 24 часа по достижении замедленной фазы роста бактериями. Полученный кантан по окончании процесса культивирования осаждали

Таблица 1. Сравнительная характеристика кантана контрольной и адаптированной культур

|                                | Вязкость, мПа*с | Масса кантана, г | Концентрация кантана, г/л | Молекулярная масса, кДа |
|--------------------------------|-----------------|------------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>Контрольная культура</b>    | 2,3             | 0,403            | 16,79                     | 117,42                  |
| <b>Адаптированная культура</b> | 3,8             | 0,597            | 19,9                      | 169,46                  |

Обе пробы были гидролизированы для дальнейшего определения мономерного состава полисахарида с помощью хроматографа Agilent 1220 Infinity LC методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для гидролиза был приготовлен 2% раствор кантана каждого образца и 2 M  $H_2SO_4$ . Гидролиз осуществлялся следующим образом: раствор кантана и раствор  $H_2SO_4$  смешивали в пробирке в соотношении 1:1. После перемешивания до однородной консистенции все пробы подвергались автоклавированию. Конечные концентрации кантана и кислоты (в результате смешения), условия гидролиза и последующей нейтрализации представлены в Таблице 2. Гидролиз осуществляли в автоклаве при 0,7 ати в течение 30 минут.

Таблица 2. Условия проведения гидролиза образцов кантана

| Проба                          | Состав пробы    | pH   | Нейтрализация   |
|--------------------------------|-----------------|------|-----------------|
| <b>Контрольная культура</b>    | 2% р-р кантана, | 6,75 | 1,89 мл 5M NaOH |
| <b>Адаптированная культура</b> | 2M $H_2SO_4$    | 6,78 | 1,85 мл 5M NaOH |

этиловым спиртом в соотношении 1:3, сушили в течение суток в сушильном шкафу, измельчали для дальнейшего анализа. Полученные пробы кантана сравнивались по молекулярной массе, мономерному составу и вязкости образуемых ими водных растворов.

Определение вязкости полисахаридов проводилось капиллярным вискозиметром ВПЖ – 2 и определялось как произведение времени истечения жидкости через капилляр на постоянную вискозиметра. Для определения постоянной в качестве эталонной жидкости с известной кинематической вязкостью была использована вода.

Определение молекулярной массы кантана проводилось вискозиметрическим методом с использованием констант уравнения Марка-Хоувинка [15].

Масса кантана определялась его взвешиванием на лабораторных весах после осаждения из культуральной жидкости и сушки, а концентрация определялась соотношением полученной массы к объему культуральной жидкости.

Сравнительные данные по молекулярной массе, вязкости 2% растворов кантана, концентрации и массе кантана приведены в Таблице 1.

Результаты анализа мономерного состава кантана, полученного после гидролиза, представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Мономерный состав проб после гидролиза

| Проба                                  | Результаты хроматографии, г/л   |
|--|---|
| <b>Ксантан контрольной культуры</b>    | Глюкоза: 0,866<br>Манноза: 0,824<br>Пируват: 0,000<br>Ацетат: 0,254<br>$\Sigma = 1,944$ |
| <b>Ксантан адаптированной культуры</b> | Глюкоза: 0,815<br>Манноза: 0,963<br>Пируват: 0,000<br>Ацетат: 0,294<br>$\Sigma = 2,072$ |

Анализ результатов эксперимента позволяет сделать вывод о том, что характеристики кантановой камеди адаптированной культуры в основном соответствуют (качественный состав мономеров), а по некоторым показателям (молекулярной массе, концентрации кантана в

культуральной жидкости) превосходят показатели исходной (неадаптированной) культуры.

### Заключение

В результате проделанной работы было показано положительное влияние адаптации к пероксиду водорода культуры *Xanthomonas campestris* на биосинтез ксантана и его качественные и количественные характеристики: концентрацию, молекулярную массу, вязкость раствора. Отмеченное в ходе исследования изменение морфологии клеток бактерий *Xanthomonas campestris* является одним из возможных признаков окислительного стресса. Изменения в размере и форме клеток при воздействии окислительного стресса на *Xanthomonas campestris* отмечалось и другими исследователями [16, 17]. Таким образом, влияние окислительного стресса на культуру *Xanthomonas campestris* и получение адаптированных культур промышленных штаммов-продуцентов представляет собой большой интерес, и очевидно, что такого рода воздействия могут приводить к положительным практическим эффектам, наиболее важным из которых является влияние на биосинтез ксантана и улучшение его качественных характеристик.

### Список литературы

1. BeMiller, J. N. Xanthan. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists // Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. -2019. - P.261–269
2. Силин М.А., Магадова Л.А., Пономарева В.В., Давлетшина Л.Ф., Мухин М.М. Исследование ксантановых загустителей, применяемых в технологиях кислотного гидравлического разрыва пласта // РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина – 2010. - №2. - С. 25-29.
3. Карагулов Х.Г., Евсеева С.Б. Косметические средства на основе лечебных грязей: состав и технологические особенности // Изд.дом "Академия естествознания" – Пенза. – 2015. - 225 с
4. Sworn G. Xanthan gum. Thickening and Gelling Agents for Food, 2nd edn // Aspen Publishers Inc., Gaithersburg, MD, 1999. Vol. 8. - P. 186-203
5. Pizzino G, Irrera N, Cucinotta M, Pallio G, Mannino F, Arcoraci V, Squadrito F, Altavilla D, Bitto A. Oxidative Stress: Harms and Benefits for Human Health // Oxid Med Cell Longev. -2017. -13p.
6. Ou S.H. Bacterial disease. In: Ou, S.H. // (Ed.), Rice Disease. CAB Int., England, 1987, P. 66-96
7. Rao Y. M., Sureshkumar G.K. Oxidative-stress-induced production of pyocyanin by *Xanthomonas campestris* and its effect on the indicator target

organism, *Escherichia coli*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 2000. –V. 25. –I.5. - P. 266–272.

8. Cheng R., Lin L., Zhang Y. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) supply significantly improves xanthan gum production mediated by *Xanthomonas campestris* in vitro // J Ind Microbiol Biotechnol. -2012. -V. 39. - P.799–803

9. Ghashghaei T., Soudi M.R., Hoseinkhani S., Shiri M. Effects of Nonionic Surfactants on Xanthan Gum Production: a Survey on Cellular Interactions // Iranian J Biotech. – 2018. -V.16. - I.1. –P. 60-66

10. Janas P., Gustaw W., Mleko S., Pielecki J. Effect of detergents on xanthan production during batch and continuous cultivation of *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459 // Technologia Alimentaria. -2003. –V.2. – I.1. –P. 125-133

11. Galindo E., Salcedo G. Detergents improve xanthan yield and polymer quality in cultures of *Xanthomonas campestris*. Enzyme Microb Technol. - 1996. –V.19. - P. 145-149.

12. Mongkolsuk Sk., Dubbs J.M., Vattanaviboon P. Chemical modulation of physiological adaptation and cross-protective responses against oxidative stress in soil bacterium and phytopathogen, *Xanthomonas* // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. -2005. – V. 32. – I. 11-12. –687p.

13. Vattanaviboon P, Praituan W, Mongkolsuk S. Growth phase dependent resistance to oxidative stress in phytopathogen *Xanthomonas oryzae* pv *oryzae* // Can J Microbiol. -1995. –V. 41. –P.1043-1047

14. Mongkolsuk S, Sukchawalit R, Loprasert S, Praituan W, Upaichit A. Construction and physiological analysis of a *Xanthomonas* mutant to examine the role of the *oxyR* gene in oxidant-induced protection against peroxide killing // J Bacteriol. -1998. – V.180. –P. 3988- 3991

15. Бондалетова Л.И., Сутягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направления 550800, специальности 250500 // Изд. ТПУ. -2003. - 12 с.

16. Roseiro JC, Esgalhado ME, Amaral-Collaço, Emery AN. Medium development for xanthan production // Process Biochem. -1992. -V. 27. -№3. - P. 167-175

17. Ghashghaei T., Soudi M.R., Hoseinkhani S., Shiri M. Effects of Nonionic Surfactants on Xanthan Gum Production: a Survey on Cellular Interactions // Iranian J Biotech. -2018. -V. 16. -№ 1, - P. 60-66.

УДК 631.41:662.882.502.65

Грошева С.В., Куликова Н.В., Тихонова И.О.

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ (БИОРЕМЕДИАЦИИ)

Грошева Светлана Валерьевна – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», [sgrosheva90@gmail.com](mailto:sgrosheva90@gmail.com)

Куликова Надежда Владиславовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Представлен анализ распространённых добавок, применяемых для биоремедиации, а также приведены результаты лабораторных исследований, полученные при осуществлении биоремедиации загрязнённого грунта с применением добавок в различном процентном соотношении. Предложены оптимальные составы и типы вносимых добавок для почвы, загрязнённой нефтепродуктами и нефтью, и иерархический подход к выбору вносимых добавок. Предлагаемая иерархия выбора вносимых добавок позволит оптимизировать не только процесс биоремедиации, но и заранее предугадать интенсивность и скорость биоремедиационного процесса, а также просчитать затраты на его осуществление.*

*Ключевые слова:* биоремедиация, нефтепродукты, структураторы, добавки, сорбенты, рекультивация.

## INFLUENCE OF DIFFERENT STRUCTURERS ON EFFICIENCY OF DESTRUCTION OF PETROLEUM PRODUCTS (BIOREMEDIATION)

Grosheva S.V.<sup>1</sup>, Kulikova N.V.<sup>1</sup>, Tikhonova I.O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article presents an analysis of common additives used for bioremediation, as well as the results of laboratory studies obtained during the bioremediation of contaminated soil using additives in various percentages. Optimal compositions and types of applied additives for soil contaminated with oil products and oil, and a hierarchical approach to the choice of applied additives are proposed. The proposed hierarchy of choice of additives will make it possible to optimize not only the bioremediation process, but also to predict in advance the intensity and speed of the bioremediation process, as well as to calculate the costs of its implementation.*

*Key words:* bioremediation, oil products, structurants, additives, sorbents, reclamation.

### Введение

Биоремедиация является технологией, основанной на природных процессах самовосстановления и самоочищения почв. Данные процессы осуществляются бактериальными микроорганизмами, грибами, водорослями, растениями и/или их изолированными ферментами. Микроорганизмы-нефтедеструкторы распространены в природе очень широко и могут быть выделены из любой почвы, осадочных пород, морской и речной воды.

Конечными продуктами, образующимися от метаболизма нефти микроорганизмами в почве, являются: углекислота (связывается в составе карбонатов) и вода, кислородсодержащие соединения (спирты, кислоты, альдегиды, кетоны), которые частично входят в почвенный гумус, частично растворяются в воде и удаляются из почвенного профиля, твердые нерастворимые продукты метаболизма – результат дальнейшего уплотнения высокомолекулярных продуктов или связывания их в органо-минеральные комплексы, твердые корочки высокоминеральных компонентов нефти на поверхности почвы (киры), а также вода и углекислый газ [1]. При этом эффективность проведения биоремедиации напрямую зависит не

только от химического и фракционного состава нефти, от типа почвы, а также от применяемых добавок или структураторов, позволяющих интенсифицировать процесс.

### Экспериментальная часть

Для оценки потенциала использования различных структураторов при биоремедиации нефтезагрязнённых почвогрунтов оценивали: торф верховой и торф низинный, навоз конский, биогумус, ил избыточный биологических очистных сооружений в смеси с осадком механической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод с очистных сооружений г. Старая Купавна Московской области, возвратный ил очистных сооружений в пос. Тучково Московской области, предварительно высушенный мох сфагнум (*Sphagnum (L.)*), а также органические пищевые отходы (очистки плодовых и овощных культур).

В качестве загрязнённого грунта использовался грунт, отобранный из Пономаревского шламонакопителя, расположенного в Оренбургской области. Для проведения исследований были отобраны 2 пробы массой 35 кг и 23 кг с содержанием нефтепродуктов 18% и 21,3%, pH 8,1 и pH 8,2 соответственно.

В качестве нефтеструктора использовали препарат «Нефтеструктор, микробиологический препарат», произведенный по ТУ 20.59.59-004-41289053-2019 марки Центр, предназначенный для применения при температурах от плюс 5°C до плюс 30 °С, производства ООО «НПО Волга-Экология». В перечень основных штаммов входят следующие виды микроорганизмов: *Bacillus atrophaeus* ВКМ В-81, *Pseudomonas spp.* ВКМ В-892, *Pseudomonas putida* ВКМ В-1301, *Arthrobacter sp.* Ас-950, *Microbacterium flavescens* ВКМ Ас-1415, *Bacillus megaterium* ВКМ В-112, а также бактерии *Agrobacterium radiobacter* ВКМ В-1219 и/или бактерии *Pseudomonas turukhanskensis* ВКМ В- 2935 [2].

Перед началом проведения программы лабораторных испытаний был осуществлен входной анализ проб нефтезагрязненного грунта по следующим показателям: рН водной вытяжки, содержание нефтепродуктов, сульфатов, хлоридов, тяжелых металлов.

Также был выполнен входной анализ ила избыточного биологических очистных сооружений в смеси с осадком механической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод с очистных сооружений г. Старая Купавна; возвратного ила очистных сооружений пос. Тучково, результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Содержание основных загрязняющих веществ в иле очистных сооружений, мг/кг

|               | Нефтепродукты | Железо общ. | Медь | Хром общ. | Никель | Цинк |
|---------------|---------------|-------------|------|-----------|--------|------|
| Ил избыточный | 497           | 2537        | 58   | 131       | 18     | 1213 |
| Ил возвратный | 20            | 38          | 66   | 69        | 1      | 0,5  |

Активация нефтеструктора проводили в течение 2 часов в пятилитровой емкости с использованием питьевой воды. Было осуществлено поддержание непрерывной аэрации с помощью компрессора и температуры воды на уровне 24-27 °С. В качестве элементов минерального питания были использованы «Нитроазофоска» и «Азофоска». В качестве источника углерода был внесен сахар.

Подготовка образцов нефтезагрязненного грунта со структураторами проводили в пластиковых емкостях объемом 5 л. В течении четырех месяцев после смешения в различных соотношениях структураторов и добавок с исходным грунтом осуществляли перемешивание 1-2 раза в неделю, а также проводили контроль и поддержание влажности на уровне 65-80% – согласно рекомендациям ТУ 20.59.59-004-41289053-2019.

Как известно, для биоремедиации оптимальным считается содержание влаги около 70-80%. Влажность менее 40% существенно снижает скорость биоремедиации. При влажности почвы выше 80-90% перенос кислорода затрудняется, вследствие чего уменьшается интенсивность аэробных процессов и скорость биоремедиации существенно снижается [3].

Также дополнительно был проведен опыт по активации торфа верхового «Нитроазофоской» и «Азофоской», проведенной путем добавления данных удобрений и питьевой воды в емкость, наполненную торфом, и выдерживании полученного образца при температуре 23-27°C в течении четырех суток.

Согласно литературным данным, численность углеводородокисляющих бактерий в торфе часто превышает аналогичный показатель для почв. Кроме того, микроорганизмы торфа не являются антагонистами почвенных микроорганизмов. При этом, если рассматривать адсорбционные способности торфа, то наибольшей адсорбционной способностью обладает торф верховой

малоразложившийся моховой и травяной группы с губчатой и волокнистой структурой, чем торф низинный, а для увеличения уже имеющейся численности углеводородокисляющей микрофлоры используют предварительную активацию торфа минеральными удобрениями [4].

Верховой торф состоит из растительных остатков, которые произрастают на поверхности болота. Как правило данный тип торфа называют сфагновый, из-за высокого содержания основной его составляющей сфагнового мха. Данному типу торфа присуща низкая степень разложения, в связи с этим характеризуется довольно невысоким содержанием минеральных элементов, вместе с тем его сорбционные свойства весьма высоки.

Питание низинного торфа осуществляют грунтовые воды, он характеризуется высокой степенью разложения и содержанием не менее 70% органики, а также базовые микроэлементы, необходимые для роста растений.

В ходе проведения исследований также были сделаны три контрольные пробы, в две из которых нефтеструктор не добавлялся, а в третью пробу был добавлен нефтеструктор. Эффективность процесса без добавления структураторов и добавок с добавлением нефтеструктора составила 23,9%.

Торф верховой, торф низинный, навоз конский, биогумус, мох (*Sphagnum (L.)*), ил избыточный, возвратный ил и органические отходы добавляли в различных процентных содержаниях. Также торф верховой, торф низинный, биогумус и навоз конский смешивали между собой в различных пропорциях для выявления эффекта от комплексного добавления структураторов и добавок.

Навоз конский был выбран в качестве добавки в связи с наличием биогенных элементов: натрий, калий и фосфор, которые необходимы для роста микроорганизмов деструкторов. Так согласно РД-АПК 1.10.15.02-17 в свином навозе содержание натрия, фосфора и калия представлено в следующем

процентном соотношении: 6,0:3,2:2,5. Для навоза крупного рогатого скота – 3,1:1,8:3,2, для помета птиц – 6,2:3,5:2,1 [5]. Для конского навоза это соотношение по разным источникам может составлять 7:2:7, кроме того, конский навоз имеет низкую кислотность, тем самым, он не является закислителем почвы и питает растения, не нанося им вред, по сравнению с навозом коров и свиней в меньшей степени содержит семена сорняков в своем составе.

Схожими характеристиками по процентному содержанию данных биогенных элементов обладает избыточный активный ил. Однако высокое содержание в активном иле тяжелых металлов, как правило, выступают ингибирующим фактором для роста микроорганизмов, в особенности, свинец и ртуть [6].

Биогумус представляет собой ценное органическое удобрение, являющееся продуктом

переработки различного рода органических отходов дождевыми червями. В конечном итоге, получается сыпучая, мелко гранулированная масса, обладающая высокой влагоемкостью, не содержащая патогенную микрофлору, яиц и личинок гельминтов, цист патогенных простейших и семян сорняков, вредных примесей и не обладающая токсичностью. Содержание натрия, фосфора и калия в биогумусе представлено в следующем процентном соотношении: 1,5:1,2:1,2 [7].

Полученные результаты проведения лабораторных исследований представлены в Таблице 2.

Внесение торфа низинного показало наилучший результат при его отдельном внесении. Кроме того, при внесении торфа низинного в образец, в который уже были внесены навоз конский (10 %) и торф верховой (10%), показатель эффективности нефтедеструкции возрос с 91,8% до 96%.

Таблица 2. Оценка эффективности процесса биоремедиации, % очистки

| Структуратор / сорбент               | Количество внесенного структуратора |       |      |             |             |             |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------|------|-------------|-------------|-------------|
|                                      | 0,5%                                | 1,5 % | 3%   | 5%          | 10%         | 20%         |
| Торф верховой                        | -                                   | -     | -    | 75,3        | 81,8        | 91,8        |
| Торф верховой (активированный)       | -                                   | -     | -    | 79,2        | -           | -           |
| Торф низинный                        | -                                   | -     | -    | <b>90,1</b> | <b>94,2</b> | <b>95,3</b> |
| Навоз конский                        | -                                   | -     | -    | 75,4        | 82,6        | 88,2        |
| Биогумус                             | -                                   | -     | -    | -           | 88,1        | 93,6        |
| Мох сфагнум ( <i>Sphagnum (L.)</i> ) | 50,4                                | 55,3  | 59,8 | -           | -           | -           |
| Ил избыточный                        | -                                   | -     | 59,8 | 63,75       | 58,2        | -           |
| Ил возвратный                        | -                                   | -     | -    | -           | 68,6        | 74,6        |
| Пищевые отходы                       | -                                   | -     | 22,1 | 15,83       | 18,7        | -           |

Внесение биогумуса также показало высокие результаты достижения нефтедеструкции. Вместе с тем, необходимо обратить внимание на то, что для достижения 93,6% эффективности потребовалось внесение значительных количеств биогумуса – 20%. В промышленных масштабах рекультивации земель внесение в таком объеме биогумуса будет ограничиваться стоимостью биогумуса, которая приведет к удорожанию технологического процесса в целом.

В случае внесения ила избыточного биологических очистных сооружений в смеси с осадком механической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод с очистных сооружений г. Старая Купавна Московской области и возвратного ил очистных сооружений, расположенных в пос. Тучково Московской области ила отчетливо наблюдается картина ингибирующего эффекта тяжелых металлов, которые содержались в высоком количестве в иле избыточном, при увеличении его содержания в пробе до 20% эффективность нефтедеструкции начала уменьшаться. При этом такого эффекта не наблюдалось при внесении возвратного ила в том же процентном соотношении.

Анализируя результаты внесения навоза конского можно увидеть, что его эффективность значительно ниже торфа низинного и биогумуса. Однако за неимением возможности внесения торфа и биогумуса навоз конский показал себя в качестве неплохой альтернативы, позволяющей обеспечить высокие показатели нефтедеструкции.

Внесение пищевых отходов, которые при разложении должны были послужить дополнительным источником питательных веществ не привнесло никаких положительных результатов и даже показало худшие результаты в сравнении с контрольной пробой при внесении только нефтедеструктора. В процессе разложения органических отходов принимают участие множество видов грибов и бактерий. При этом, данный процесс интенсифицируется в анаэробных условиях и при повышении температуры. Кроме того, микроорганизмам также необходимо наличие доступных биогенных элементов. Потребляя органические отходы как субстрат, микроорганизмы также продуцируют продукты жизнедеятельности диоксид углерода, органические соединения [8]. Таким образом, наличие двух разных групп микроорганизмов, одних ориентированных на потребление нефтепродуктов, других – на

органические соединения, и нуждающихся в биогенных элементах для их роста, послужило созданием среды, где оба процесса лимитировались указанными факторами и нефтедеструкция не осуществлялась с желаемым результатом.

Также внесение мха сфагнома (*Sphagnum (L.)*) показало невысокие результаты деструкции нефтепродуктов в загрязнённых грунтах. Как правило, внесение мха сфагнома (*Sphagnum (L.)*) дает хорошие результаты, в связи с тем, что он является прекрасным сорбентом для нефтепродуктов.

На его основе изготавливают сорбционные материалы, используемые для очистки почв, водоемов от нефтяных загрязнений. Низкую активность мха сфагнома (*Sphagnum (L.)*) можно объяснить его невысокой дозой (0,5-3%). Анализируя полученные результаты, видна отчетливая картина увеличения степени эффективности процесса при увеличении процентного содержания мха сфагнома (*Sphagnum (L.)*) в образцах.

Вместе с тем, необходимо отметить, что при выборе добавок при реализации работ в промышленных условиях, одним из решающих факторов является стоимость добавок. Так, самыми дорогостоящими добавками являются биогумус и мох сфагнум (*Sphagnum (L.)*), затем идет навоз конский, потом торф низинный, торф верховой, и самая экономически выгодная добавка – ил избыточный и ил возвратный биологических очистных сооружений. Необходимо учитывать, что регион реализации работ и транспортная доступность того или иного структуратора (добавки) существенно вносит корректировку в его стоимость.

### Заключение

Полученные результаты лабораторных испытаний позволили установить иерархию использования добавок и структураторов для интенсификации процесса биоремедиации грунтов, загрязненных нефтепродуктами и нефтью. Торф низинный показал себя как приоритетная добавка, позволяющая достичь высоких результатов нефтедеструкции в короткие сроки, однако имеющая довольно высокую стоимость. Его альтернативой могут выступать торф верховой и навоз конский. Биогумус, показывая высокую эффективность, имеет высокую стоимость, что сильно ограничивает его

применение в промышленных масштабах. Также нельзя не отметить, что использование активного избыточного ила и возвратного ила возможно для повышения процесса интенсификации нефтедеструкции, однако при проведении промышленных испытаний необходимо отчетливо устанавливать предельные процентные содержания их внесения в загрязненные грунты, в целях достижения максимального эффекта от осуществления процесса.

### Список литературы

1. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б., Лушников С.В. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2. Т. 1 / 3-е изд. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 629 с.
2. ТУ 20.59.59-004-41289053-2019. Нефтедеструктор, микробиологический препарат. ООО «НПО Волга-экология».
3. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии: учебное пособие для студентов. М.: Мир, 2006. - 504 с.
4. Гаврилов С.В., Канарская З.А. Адсорбционные свойства торфа и продуктов его переработки // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 2. С. 422–42.
5. РД-АПК 1.10.15.02-17. Методические рекомендации по технологическому проектированию систем удаления и подготовке к использованию навоза и помета.
6. Горелова, О.М. Исследования по утилизации избыточного активного ила / О.М. Горелова, К.Ю. Титова // Ползуновский вестник. - 2015. - № 4. - Т.1. - С. 114-118.
7. Суслов С.А., Дулепов М.А. Биогумус – резерв повышения эффективности сельского хозяйства // Вестник Нижегородского государственного инженерно-экономического института. - Княгинино: НГИЭИ, 2011. - Вып. 2. - С. 38-47.
8. Трубецкой О.А., Чиаватта К., Трубецкая О.Е. Электрофоретический мониторинг созревания гуминоподобных веществ в процессе компостирования органических отходов. //Материалы 2-й международной научно-практической конференции «Дождевые черви и плодородие почв». – Владимир, 2004.

УДК 631.418

Куликова Н.В., Грошева С.В., Тихонова И.О.

## ЛИЗИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАТОРОВ ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ

Куликова Надежда Владиславовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии, [ikoonadya@gmail.com](mailto:ikoonadya@gmail.com).

Грошева Светлана Валерьевна – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии,

Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

*Рассмотрены различные структураторы, применяемые в биоремедиации загрязненных почвогрунтов. Приведены результаты лабораторных исследований, полученные при осуществлении лизиметрического эксперимента для четырех структураторов с целью оценки возможного вторичного загрязнения при внесении структуратора в почву. По полученным характеристикам выбран структуратор для дальнейших экспериментов по биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов – торф низинный.*

*Ключевые слова: загрязнение почвогрунтов, нефтепродукты, биоремедиация, структураторы, лизиметрия*

## LYSIMETRIC CHARACTERIZATION OF POTENTIAL STRUCTURATORS FOR BIOREMEDIATION

Kulikova N.V.<sup>1</sup>, Grosheva S.V.<sup>1</sup>, Tikhonova I.O.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses various structurators, used in bioremediation of polluted soil are considered. Results of Laboratory research, which were received by implementation lysimetric experiment for 4 structurator with the aim of evaluating the probable secondary pollution by putting the structurator in the soil, are given. According to the received characteristics, new strukturator for the next experiments on bioremediation of oil-contaminated soils - low-moor peat was chosen.*

*Key words: polluted soils, oil products, bioremediation, structurator, lysimetry*

### Введение

Для очистки нефтезагрязненных почвогрунтов применяют различные технологии, которые отличаются способом разрушения углеводов: механические (обваловка, вакуумный сбор) биологические (биоремедиация), физико-химические (обработка реагентами, экстракция углеводов растворителями). В настоящее время наиболее эффективными являются биологические методы, которые заключаются во внесении микроорганизмов-нефтедеструкторов на загрязненную нефтепродуктами почву одновременно с внесением структураторов почвы, которые также являются сорбентами углеводов.

Структураторы способствуют стабилизации основы почв, улучшают её дренируемость и водный режим, уменьшают эрозию и деструкцию. При этом повышается влагоемкость и пористость, а также гидрофильность почвообразующих пород.

Различают структураторы природного происхождения (торф, древесные опилки, мох сфагнум, и т. д.) и искусственные (полимерные сорбенты различных марок). В качестве структураторов могут быть использованы отходы промышленности (пивоваренного производства, отработанный активный ил, отходы строительства, пищевые отходы). Расширение базы вторичных материалов для получения биосорбентов, позволяет использовать ресурсный потенциал отходов, получить новые материалы с заданными свойствами, применяемыми в природоохранных технологиях, и минимизировать негативное воздействие отходов на объекты окружающей среды [1].

В процессах биоремедиации используются такие природные структураторы, как торф (верховой и низинный), навоз конский, древесные опилки, мох сфагнум, лиственный опад. Рассмотрим влияние различных видов структураторов на глубину процесса биоремедиации нефтезагрязненных почв.

### Краткая характеристика потенциальных структураторов

Одним из наиболее распространенных применяемых при ремедиации структураторов является *торф*, использование которого рекомендуется ГОСТ Р 57447–2017 «Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Основные положения» [2]. Использование торфа в качестве сырья для получения мелиоранта нефтезагрязненных почв обусловлено его высокой сорбционной ёмкостью по отношению к нефти и повышенной численностью активной углеводорокисляющей микрофлоры. Сорбционная ёмкость торфа определяется его микроструктурой и дисперсностью, пористостью, клеточной структурой и высокой удельной поверхностью (до 200 м<sup>2</sup>/г) [3]. Применение торфа для деструкции нефтяных углеводов требует его активации путем внесения азотно-фосфорных удобрений [4].

Торф обладает рядом преимуществ перед остальными сорбентами: высокая нефтеёмкость; высокая скорость поглощения нефтепродуктов; отсутствие десорбции, что исключает вторичное загрязнение окружающей среды; безвредность сорбента для окружающей среды; эффективность работы при низких температурах; низкая стоимость.

Применение *активированного торфа* рекомендуется в случае, если почвы слабогумусированны или представлены минеральным грунтом (песок или глина), а уровень загрязнения достаточно высок. Активацию торфа проводят путем добавления комплексного минерального удобрения – нитроаммофоски [6]. Активированный торф при внесении его в нефтяную среду обеспечивает возрастание общей численности углеводородокисляющей микрофлоры по сравнению с их численностью в нативном торфе.

*Избыточный активный ил (ИАИ) сооружений биологической очистки сточных вод* Ил биологической очистки сточных вод содержит значительное количество биогенных веществ для питания растений, а также содержит активный комплекс нефтеразрушающих микроорганизмов. В то же время в иле имеется чрезвычайно сложный состав токсикантов. Поэтому необходимо изучить ил методами биотестирования, которые охарактеризуют интегральную токсичность и обоснуют безопасность воздействия ила на растения.

Внесение ИАИ значительно повышает общую численность гетеротрофов как за счет привнесения микроорганизмов самого ила, так и активизации аборигенной микробиоты почвы за счет питательных субстратов, содержащихся в иле. Внесение ИАИ в почву резко усиливает активность каталазы в течение всего периода рекультивации. В присутствии ИАИ и нефти повышается активность ферментов класса гидролаз (играют важную роль в обогащении почвы подвижными и доступными растениям и микроорганизмам питательными веществами) и оксидоредуктаз (каталазы, дегидрогеназы) [7]. Внесение ИАИ в почву, загрязненную нефтью, способствует снижению содержания остаточных углеводов, нормализации агрохимических, микробиологических и биохимических показателей.

*Карбонизированный активный ил* получают в результате низкотемпературного пиролиза ИАИ. Физические свойства карбонизата уступают углеродному сорбенту, но достаточны для использования в качестве носителя для закрепления микроорганизмов на пористой поверхности, о чем свидетельствует значительное количество макропор (до 90,6 %), характеризующихся размерами, сопоставимыми с размерами клеток микроорганизмов, иммобилизуемых на носителе (4–5 мкм). Рекомендуемая доза вносимого карбонизата составляет 1–2 тонны на 1 га нефтезагрязненной площади в зависимости от концентрации нефтепродуктов, но не более 50 г/кг [8].

#### **Экспериментальная часть.**

Для оценки возможности вторичного загрязнения почвогрунтов веществами, вымываемыми из потенциальных структураторов, был поставлен лизиметрический эксперимент. Цель – изучение динамики вымывания и перехода в почву веществ различных структураторов под действием атмосферных осадков, и оценки возможного вторичного загрязнения почвы за счет внесения

структуратора. Полученная водная вытяжка имеет характеристики, приближенные к формирующемуся природными условиями внутреннему стоку. Собственно, лизиметрический эксперимент, в рамках проводимого исследования, является процессом моделирования естественных условий при применении структураторов для рекультивации нарушенных земель. Такой метод позволит оценить динамику формирования стока и поступления химических компонентов из исследуемых структураторов-сорбентов при выщелачивании их естественным путем.

Для эксперимента были выбраны четыре структуратора, определенных по результатам литературного поиска как наиболее эффективные: торф верховой, торф низинный, вермикулит и навоз конский.

Для эксперимента был определен среднегодовой объем осадков для Пономаревского шламонакопителя, расположенного в Оренбургской области. Климатические характеристики были приняты согласно СП 131.13330.2020 «Строительная климатология», среднее количество осадков за апрель-октябрь в Оренбургской области составляет 252 мм в год (252 л/м<sup>2</sup>). Выполнен пересчет количества осадков на площадь лизиметрической колонки, рассчитанный объем осадков составил 4,8825 л на одну лизиметрическую колонку.

Для исследования динамики вымывания полезных компонентов из почвенного слоя и построения зависимости содержания компонентов от объема пропускаемых осадков, было предложено пропускать расчетное количество осадков для каждой пробы частями. Для этого была измерена водоудерживающая способность каждого структуратора в соответствии с Приложением А ГОСТ ISO 14238-2014 «Качество почвы. Биологические методы. Определение минерализации и нитрификации азота в почвах и влияние химических веществ на эти процессы». Определение водоудерживающей способности структураторов проводили в пластиковых трубках диаметром 4 см и высотой не менее 10 см. Через трубку, заполненную структуратором в воздушно-сухом состоянии, проливали воду до полного прекращения ее впитывания структуратором. Далее влагоемкость пересчитывали на массу структуратора, находящегося в лизиметрической колонке.

Исходя из влагоемкости и массы каждого структуратора был рассчитан объем однократного пролива в сутки. Запланированный к инфильтрации объем воды соответствовал среднегодовому количеству осадков Оренбургской области. Для проведения лизиметрического анализа были подготовлены экспериментальные колонки с инфильтрацией жидкого стока, наполненные водой по принципу сообщающихся сосудов.

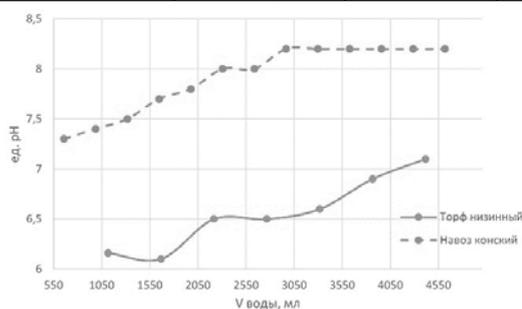
Полив лизиметрической колонки, заполненной структуратором, проводили отстоявшейся дехлорированной культивационной водой. По истечении 1 часа фильтрационную воду сливали и отбирали для проведения дальнейших анализов. Полученную вытяжку анализировали на следующие

показатели: активная реакция (рН), цветность, жесткость, электропроводность, перманганатная окисляемость, ионы аммония, хлориды, сульфаты, нитраты, железо общее, марганец.

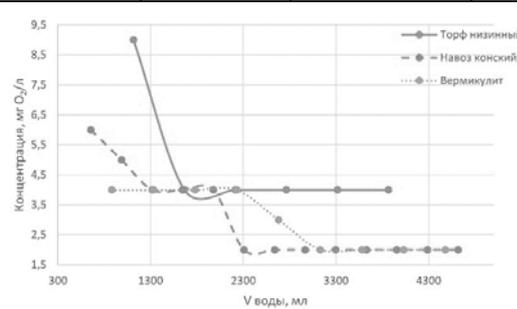
Результаты лизиметрического эксперимента по некоторым показателям представлены в Таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Сравнение конечных концентраций веществ в вытяжке с показателями ПДК

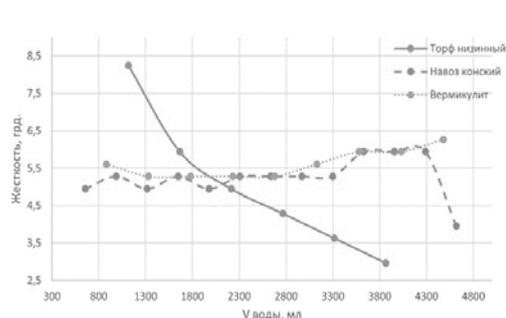
| Показатели  | Структураторы |               |            |               | ПДКв, мг/л | ПДКрх, мг/л |
|---|---------------|---------------|------------|---------------|------------|-------------|
|   | Торф верховой | Торф низинный | Вермикулит | Навоз конский |            |             |
| Ионы аммония, мг/л                                | 1,5           | 0,3           | 0          | 0             | 1,5        | 0,5         |
| Нитрат-ионы, мг/л                                 | 7             | 7             | 300        | 500           | 45         | 40          |
| Перманганатная окисляемость, мг О <sub>2</sub> /л | 10            | 4             | 100        | 200           | 7          | -           |
| Сульфат-ионы, мг/л                                | 100           | 100           | 5000       | 2500          | 500        | 100         |
| Хлорид-ионы, мг/л                                 | 30            | 10            | 500        | 1000          | 350        | 300         |
| Жесткость, град.                                  | 2,64          | 2,97          | 313,5      | 396           | 10         | -           |
| рН  | 5,8           | 7,1           | 7,8        | 8,2           | 6,0-9,0    | = фон       |



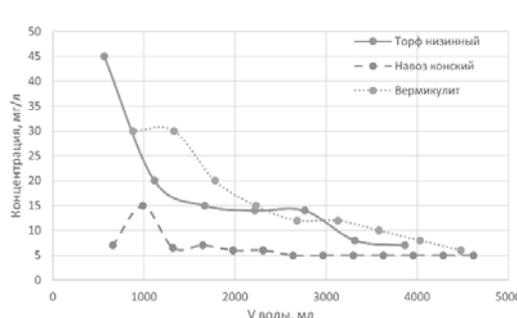
а) изменение рН водной вытяжки



б) изменение перманганатной окисляемости



в) изменение жесткости вытяжки



г) изменение содержания нитратов

Рисунок 1. Изменение показателей водных вытяжек в зависимости от объема промывной воды.

### Выводы.

На основании полученных данных наилучшими характеристиками, т.е. наименьшим вымыванием потенциальных вторичных загрязняющих веществ, характеризовался торф низинный, который выбран для дальнейших экспериментов по биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов.

### Список литературы:

1. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты, Ижевск: – Москва – Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.]
2. ГОСТ Р 57447–2017. Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2019.
3. Марченко М. Ю., Шуктуева М. И. Биоремедиация нефтезагрязненных почв. // Башкирский вестник. – 2011. – Том 8. – № 8. С.с. 191-195.
4. Пиковский Ю.И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах //

Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука. – 1988. С. 7-22.

5. Патент РФ №2560366, МПК В01J20/24 В01J20/30. Сорбент торфяной и способ его получения / Бобошкин А. Н. - №2014112717/05; заявл. 01.04.2014; опубл. 20.08.2015

6. Алексеева Т. П., Бурмистрова Т. И. Мелиоранты на основе торфа для очистки почвы от нефтяных загрязнений // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – №1(9). с. 5-12.

7. Ерохина Н. И. Экологическая оценка ила сточных вод и возможность его использования в биоремедиации нефтезагрязненных почв: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Уфа, 2012. – 22 с.

8. Вейсман Я. И., Глушанкова И. С., Дьяков М. С., Ходяшев М. Б. Экологически безопасный способ утилизации осадков сточных вод биохимических очистных сооружений с получением углеродсодержащих сорбционных материалов // Всероссийский научно-практический журнал «Вода: химия и экология» - 2011. – том 3. С. 113-117.

УДК [502.51(282.02):556.3.01]:574.24

Лузева Ю.С., Буймова С.А., Бубнов А.Г., Буймов С.Д.

## КАЧЕСТВО РОДНИКОВОЙ ВОДЫ

Лузева Юлия Сергеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, 153000, пр. Шереметевский, 7; [luzeva.yulya@mail.ru](mailto:luzeva.yulya@mail.ru)

Буймова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, 153000, пр. Шереметевский, 7.

Бубнов Андрей Германович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, 153000, пр. Шереметевский, 7

Буймов Станислав Дмитриевич – учащийся МБОУ СШ № 28, Россия, Иваново, 153022, ул. Нефедова, 10.

*В статье рассмотрены проблемы безопасности родников. Проведена оценка уровня токсичности родниковых вод, а также воды из системы водопровода в городах Иваново и Кохма Ивановской области с помощью методов биотестирования с применением в качестве тест-организмов ракообразных *Daphnia Magna*. Определён химический состав родниковой воды с применением физико-химических методов исследования. А также проведён корреляционный анализ между содержанием различных компонентов в родниковой воде и процентом гибели тест-организмов.*

*Ключевые слова:* мониторинг, биотестирование, родниковая вода, химический анализ, критерийные загрязнители.

## QUALITY OF SPRING WATER

Luzeva Yu.S.<sup>1</sup>, Buymova S.A.<sup>1</sup>, Bubnov A.G.<sup>1</sup>, Buimov S.D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo, 153000, Sheremetyevo Avenue, 7.

<sup>2</sup> MBOU SOSH № 28, Russia, Ivanovo, 153022, Nefedova str., 10.

*The article discusses the problems of spring safety. The toxicity level of spring waters, as well as water from the water supply system in the cities of Ivanovo and Kohma of the Ivanovo region was assessed using biotesting methods using *Daphnia Magna* crustaceans as test organisms. The chemical composition of spring water was determined using physico-chemical research methods. A correlation analysis was also carried out between the content of various components in spring water and the percentage of death of test organisms.*

*Keywords:* monitoring, biotesting, spring water, chemical analysis, criteria pollutants.

### Введение

Возрастающая техногенная нагрузка в крупных промышленных городах влечёт за собой вероятность возникновения (увеличения) аварийных и чрезвычайных ситуаций техногенного характера. Антропогенный фактор является причиной возникновения аварий и чрезвычайных ситуаций, влекущих за собой экологические проблемы, связанные с негативным воздействием на объекты окружающей среды. При возникновении проблем с подачей населению питьевой воды из централизованных систем водоснабжения, резервным источником могут стать родники, расположенные на территории или вблизи населённых пунктов. Кроме того, проблема качества питьевой воды в крупных городах также вынуждает население искать резервные источники питьевого водоснабжения.

Ливневые сточные воды с автомобильных дорог проходя через почвенный слой могут стать источником загрязнения подземных вод (в том числе родниковых). В связи с этим необходимо проводить постоянный контроль качества подземных вод. Оценка качества окружающей среды и эффективность мер по её восстановлению стала важной научно-практической задачей. Поэтому целью работы являлись анализ и

оценка состояния родниковых вод с применением физико-химических методов и биотестового анализа.

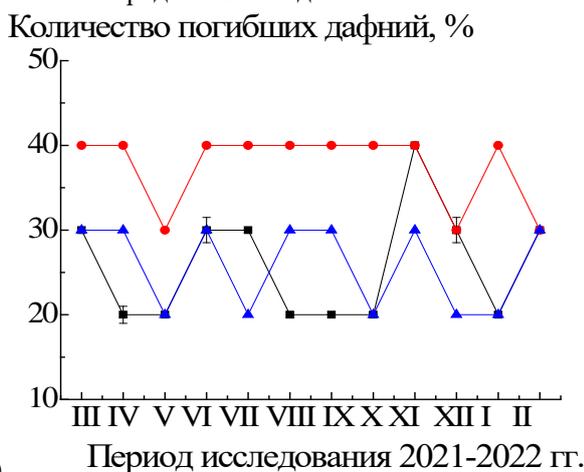
### Экспериментальная часть

В работе проводился биотестовый анализ образцов родниковых вод с применением ракообразных *Daphnia Magna* [1]. *Daphnia Magna* в природных условиях живут в мелких водоёмах, питаются бактериями и фитопланктоном. Легко культивируется в лабораторных условиях в любое время года и обладают высокой чувствительностью к токсикантам различной природы [2]. Методика биотестирования рекомендована органами Росприроднадзора для анализа и оценки качества сточных, подземных и поверхностных вод, донных отложений, а также водных растворов отдельных веществ и их смесей [1]. Представленный метод позволяет установить наличие или отсутствие острого токсического действия и хронической интоксикации.

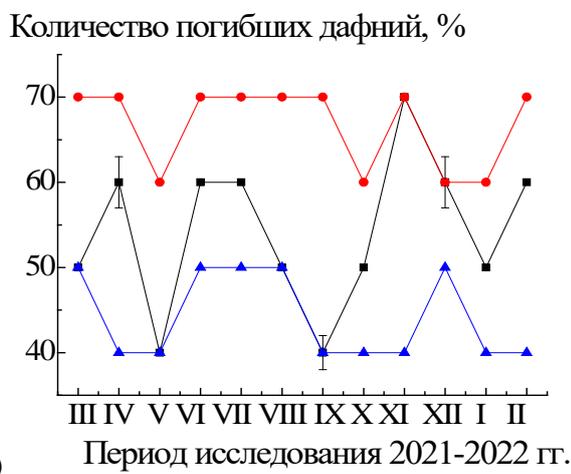
Для анализа были отобраны пробы воды из трёх родников, расположенных в городах Иваново и Кохма, а также анализировалась вода из городской централизованной системы водопровода города Иваново. Для анализа использовались *Daphnia Magna* в возрасте до 24 часов. Продолжительность биотестирования - 96 часов, начальная посадка *Daphnia Magna* – 10 штук. В каждом опыте, согласно РД

52.24.635-2002, в течение определённого времени подсчитывалось количество выживших *Daphnia Magna*. Пробы родниковой воды отбирались с марта 2021 по февраль 2022 года. Пригодность культуры к биотестированию определяли с помощью чувствительности тест-организмов к стандартному токсиканту ( $K_2Cr_2O_7$ ). С этой целью установили среднее значение величины летального времени –  $LT_{50}$ , которое находилось в пределах 24 часов. Результаты биотестирования считались достоверными, так как гибель тест-организмов в контрольной пробе за всё время наблюдений не превысила 10 %.

Результаты исследований проб родниковой и водопроводной воды представлены на рис. 1 и 2. Контроль качества водопроводной воды проводился параллельно с родниковой водой.



(а) Период исследования 2021-2022 гг.



(б) Период исследования 2021-2022 гг.

Рис. 1. Динамика количества погибших *Daphnia Magna* от времени при биотестировании родниковой воды (а – острое токсическое действие; б – хроническая интоксикация)

- ■ – родник № 1 (г. Иваново, район городского бассейна);
- ● – родник № 2 (г. Кохма);
- ▲ – родник № 3 (г. Иваново, парк отдыха).

Для примера на рис. 2 представлены результаты, полученные в ноябре 2021 г. Результаты эксперимента показали, что пробы водопроводной воды обладают острым токсическим действием на тест-организмы, а для проб родниковой воды характерно наличие хронической интоксикации.

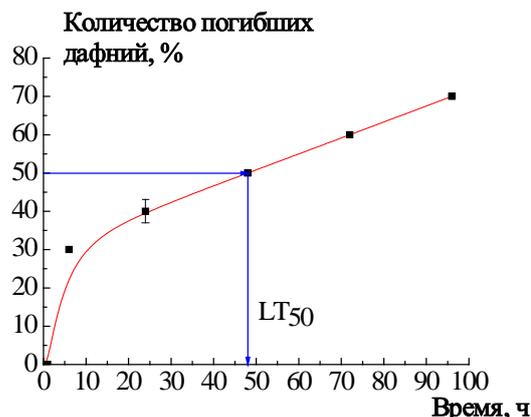


Рис. 2. Зависимость количества погибших *Daphnia Magna* от времени при биотестировании водопроводной воды (г. Иваново) в ноябре 2021 г.

На основании полученных данных можно провести ранжирование источников родниковой воды по уровню токсического эффекта (в порядке снижения) [3]: городская водопроводная вода → родник в городе Кохма → родник в районе городского бассейна г. Иваново → родник в парке отдыха «Харинка» г. Иваново.

Отметим, что подготовка и обеззараживание воды, поступающей в централизованную систему водоснабжения г. Иваново, осуществляется с применением этапов хлорирования, поэтому вполне ожидаемы результаты гибели дафний. Этот факт подтверждает отсутствие благоприятной среды для развития патогенных микроорганизмов, продукты жизнедеятельности которых, могут оказать токсичное действие на организм человека и вызвать заболевания желудочно-кишечного тракта.

Для определения возможных причин гибели тест-организмов и идентификации поллютантов, содержащихся в пробах родниковой воды, в работе проводился анализ состояния исследованных образцов вод с применением физико-химических методов исследования. Отбор и анализ проб воды проводились в соответствии с действующей нормативной документацией при участии специалистов аккредитованной лаборатории. Контроль качества воды осуществлялся по следующим показателям:

- 1) органолептическим: запах, привкус, цветность, мутность (согласно ГОСТ Р 57164-2016);
- 2) обобщённым: рН (РД 52.24.495-2017), ХПК<sub>KMnO4</sub> (ГОСТ Р 55684-2013), жёсткость (ГОСТ 31954-2012), общая минерализация (ГОСТ 18164-72), синтетические поверхностно-активные вещества – СПАВ (ГОСТ 31857-2012.);
- 3) содержанию анионов:  $SO_4^{2-}$  (ГОСТ 31940-2012),  $Cl^-$  (ГОСТ 4245-72),  $NO_3^-$  (ГОСТ 23268.9-78),  $NO_2^-$  (ГОСТ 33045-2014);
- 4) содержанию катионов:  $NH_4^+$  (ГОСТ 33045-2014),  $Pb^{2+}$  (ГОСТ 18293-72),  $Al^{3+}$  (ПНД Ф 14.1:2.4.166-2000),  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  (ПНД Ф 14.1:2.214-06, РД 52.24.494-2006) а также общее содержание  $Cu_{общ}$  (ГОСТ 4388-72),  $Fe_{общ}$  (ГОСТ 4011-72),  $Mn_{общ}$  (ГОСТ 4974-2014),  $Cr_{общ}$  (ПНД Ф 14.1:2.4.52-96, ГОСТ 31956-2012).

Для определения вышеперечисленных показателей использовались термогравиметрический, фотометрический (в частности, фотоэлектроколориметрия), титриметрический, потенциометрический методы анализа, а также метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. В случае возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного или природного характера возможно использование для питьевых целей родниковой воды, а гигиенические требования, предъявляемые к качеству воды нецентрализованного водоснабжения такие же, как и предъявляемые к водопроводной воде, то для оценки качества родниковой воды нами были использованы ПДК<sub>пит</sub> в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 [4]. Отметим, что результаты исследования с применением физико-химических методов подтвердили данные, полученные с помощью метода биотестирования с применением *Daphnia Magna* [5].

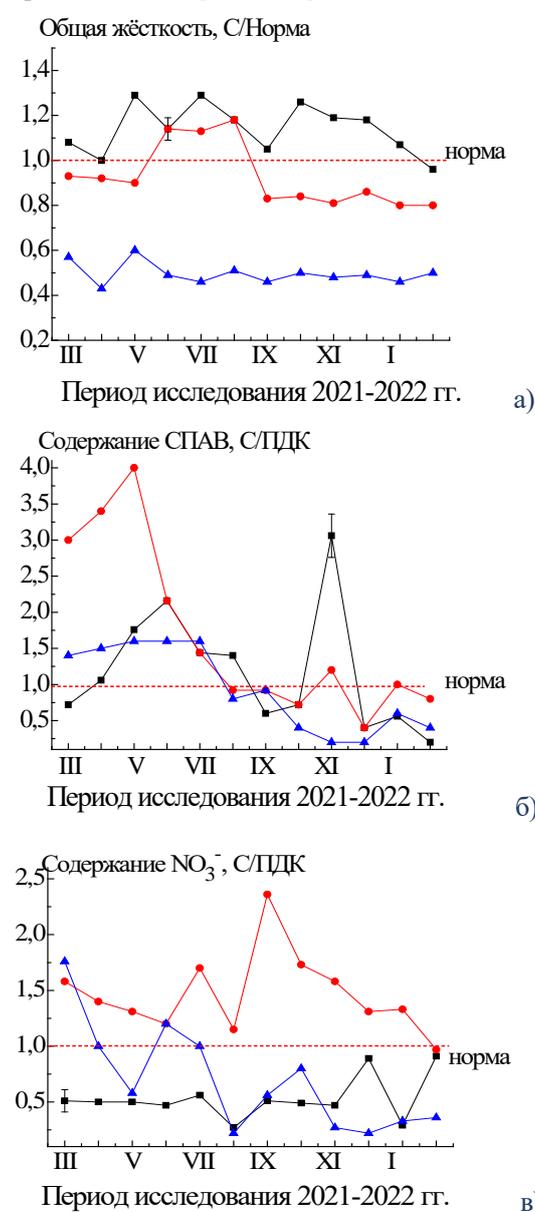


Рис. 3. Изменение величин общей жёсткости (а), СПАВ (б), величины NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (в) для родниковой воды за период с марта 2021 по февраль 2022 гг.

— ■ — родник № 1 (г. Иваново, район городского бассейна); — ● — родник № 2 (г. Кохма);

— ▲ — родник № 3 (г. Иваново, парк отдыха).

В исследованных источниках обнаружено превышение нормативных требований по показателям качества: по величине общей жёсткости (на уровне 1,3 ПДК<sub>пит</sub>), СПАВ (до 4,0 ПДК<sub>пит</sub>) и содержанию NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (до 2,4 ПДК<sub>пит</sub>) – рис. 3.

Таким образом, результаты исследования с применением физико-химических методов подтвердили данные, полученные с помощью метода биотестирования с применением *Daphnia Magna* [5].

Обнаруженные в воде компоненты могут вызвать неблагоприятное влияние на организм человека при постоянном употреблении воды данного состава в питьевых целях. Поэтому перед пероральным употреблением родниковой воды необходима её очистка (обработка). Эксперименты показали, что после дополнительной обработки воды (например – кипячения и фильтрования на бытовых фильтрах) содержание вредных компонентов в воде снижается до достижения значений, установленных нормативными документами.

В работе был проведён корреляционный анализ между различными показателями качества на основе рассчитанных значений:

- коэффициента регрессии (R<sup>2</sup>);
- точечной оценки коэффициента парной корреляции (r<sub>пк</sub>);
- стандартной ошибки коэффициента парной корреляции (σ<sub>r</sub>).

На основе полученного коэффициента регрессии для источника №1 (г. Иваново, район городского бассейна) наблюдались выраженные корреляционные зависимости между количеством погибших *Daphnia Magna* и величиной общей минерализации и ХПК родниковой воды, содержанием солей жёсткости, синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, соединений Fe<sub>общ</sub>, Mn<sub>общ</sub>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> (рис. 4).

Вероятнее всего содержание именно этих компонентов влечёт гибель тест-организмов. Полученные данные подтверждают сделанные ранее выводы о выборе приоритетных (критериальных) поллютантов, характерных для родниковой воды города Иваново.

Отметим, что не было выявлено корреляционных зависимостей между количеством погибших *Daphnia Magna* и содержанием соединений меди (Cu<sub>общ</sub>).

Аналогичным образом были проанализированы и сопоставлены данные химического и биотестового анализов родниковой воды, отобранной из источников № 2 (г. Кохма) (рис. 5) и № 3 (г. Иваново, парк отдыха «Харинка») (рис. 6). Результаты показали, что для родников № 2 и № 3 наблюдались аналогичные зависимости. Для родника № 2 исключения составили показатели величина общей минерализации родниковой воды, а также содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и соединений Zn<sup>2+</sup>. Для родника № 3 – общее содержание солей жёсткости. Это может быть связано с более низкими концентрациями вышеперечисленных компонентов, по сравнению с водой из родника № 1.

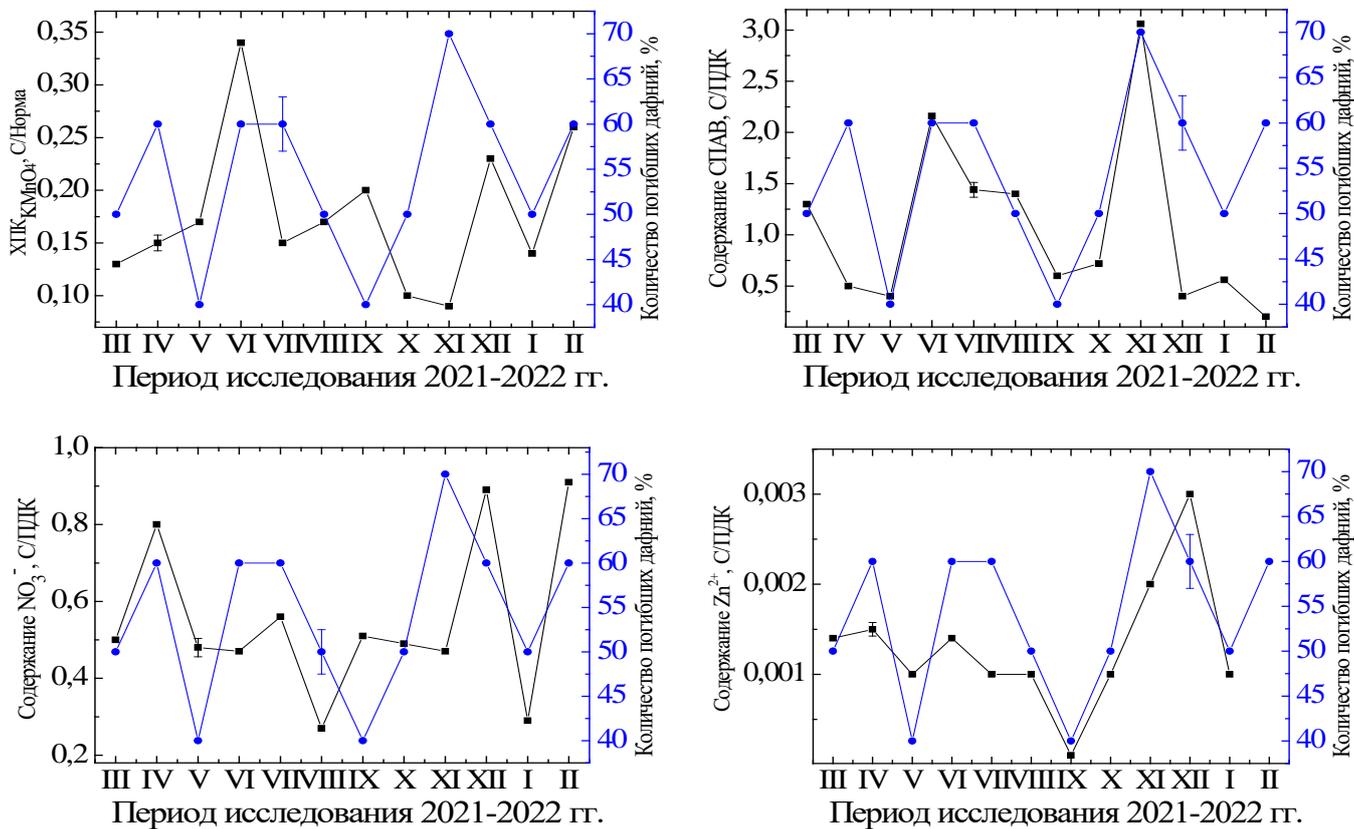


Рис. 4. Результаты химического и биотестового анализа (хроническая интоксикация) родниковой воды г. Иваново (район городского бассейна) за период с марта 2021 по февраль 2022 гг.

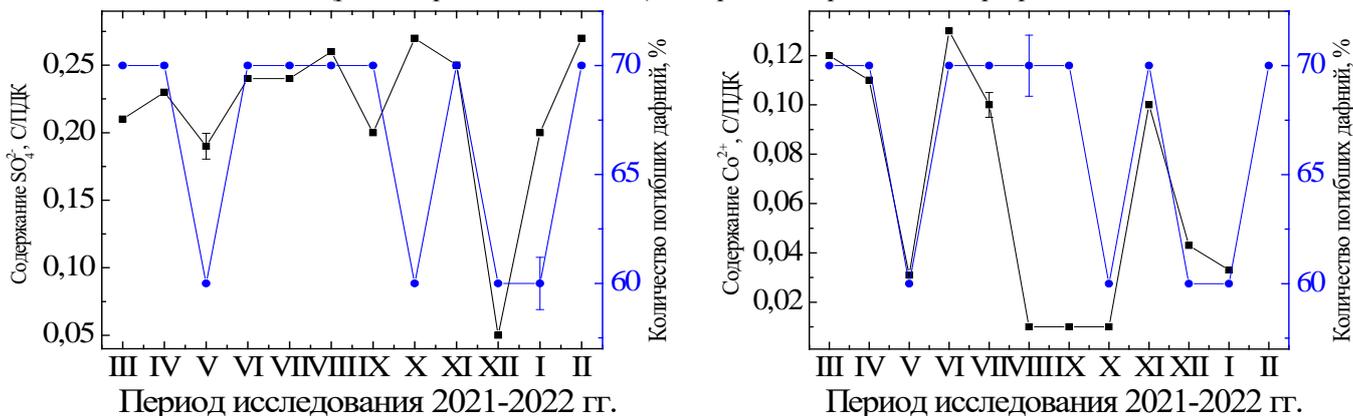


Рис. 5. Результаты химического и биотестового анализа (хроническая интоксикация) родниковой воды из источника в г. Кохма за период с марта 2021 по февраль 2022 гг.

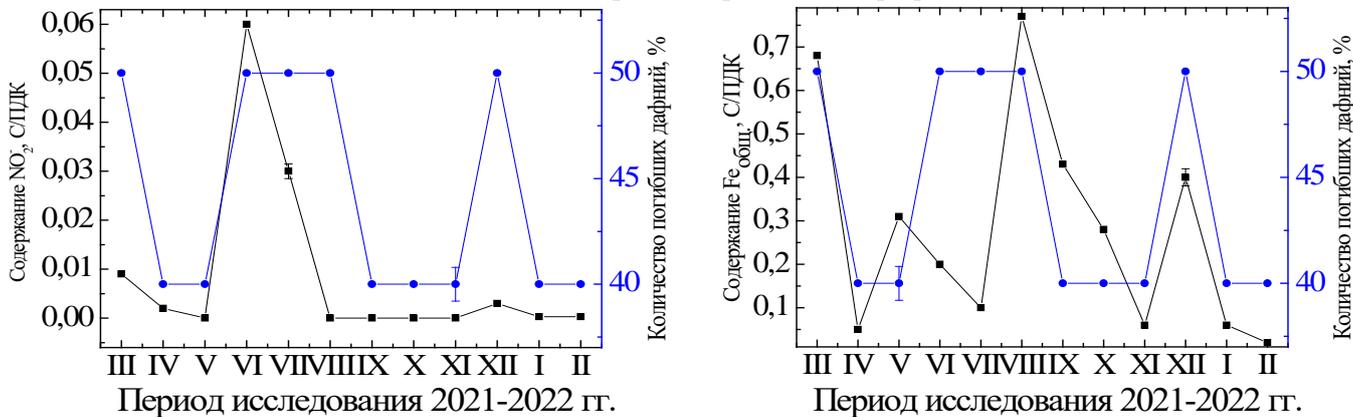


Рис. 6. Результаты химического и биотестового анализа (хроническая интоксикация) родниковой воды г. Иваново (парк отдыха «Харинка») за период с марта 2021 по февраль 2022 гг.

В работе были проведены расчёты точечной оценки коэффициента парной корреляции между рассматриваемыми показателями, характеризующими химический состав родниковой воды, и результатами биотестирования (количеством погибших тест-организмов).

Далее полученные в работе значения коэффициентов парной корреляции были обработаны расчётным путём и определена стандартная ошибка коэффициента парной корреляции.

Поскольку значение стандартной ошибки коэффициента парной корреляции, в большинстве случаев, составило менее 20 %, то можно судить о степени стохастической связи между рассматриваемыми компонентами, т.е. о тесноте стохастической связи между результатами химического анализа по различным компонентам и процентом погибших тест-организмов в родниковой воде при данном объёме выборки.

Исключение составили следующие пары показателей: для родника № 3 (г. Иваново, парк «Харинка»)  $\text{NO}_2^-$  / процент погибших тест-организмов ( $\sigma_r = 80$  % от величины  $r$ ),  $\text{NH}_4^+$  / процент погибших тест-организмов ( $\sigma_r = 57$  %),  $\text{Cu}_{\text{общ}}$  / процент погибших тест-организмов ( $\sigma_r = 53$  % от величины  $r$ ) и  $\text{Co}^{2+}$  / процент погибших тест-организмов ( $\sigma_r = 60$  % от величины  $r$ ). Следовательно, полученные значения не позволяют судить о тесноте стохастической связи между показателями.

Поскольку полученное значение точечной оценки коэффициента парной корреляции  $r \geq 0,6$  наблюдалось для большинства зависимостей, то можно сделать вывод о высоком значении коэффициента парной корреляции между контролируемыми показателями (содержанием различных компонентов и процентом гибели дафний) в родниковой воде. Исключение составили: содержание ионов аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) = 0,505 и соединений кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ) = 0,516. Здесь была характерна заметная корреляция между показателями. Содержание нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) не коррелировало с процентом гибели тест-организмов (для родниковой воды из источника № 3).

Отметим, что рассчитанное значение стандартной ошибки коэффициента парной корреляции ( $\sigma_r$ ), в большинстве случаев, оказалось отрицательным или значительно меньше 1. Это позволяет судить о наличии стохастической связи между рассматриваемыми компонентами.

Выявлено, что связь между наличием в родниковой воде большинства контролируемых компонентов и процентом гибели тест-организмов высокая. При этом следует отметить, что выводы, полученные на основании точечных оценок коэффициентов парной корреляции между двумя переменными (содержанием компонентов и процентом гибели дафний) и коэффициентов регрессии согласуются, т.е. нельзя исключать вероятность возможного негативного влияния вышеперечисленных компонентов, содержащихся в родниковой воде, на гибель *Daphnia Magna*.

Таким образом, для родниковой воды из исследованных природных источников выявлены корреляционные зависимости между количеством

погибших *Daphnia Magna* и содержанием в воде большинства контролируемых показателей. Однако следует отметить, что наибольшее влияние на гибель дафний оказывали следующие величины:

- для родника № 1 (г. Иваново, район городского бассейна): перманганатная окисляемость, содержание  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- для родника № 2 (г. Кохма): жёсткость, СПАВ, содержание  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- для родника № 3 (г. Иваново, парк «Харинка»): общая минерализация, СПАВ, содержание  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### Заключение

1) результаты биотестирования подтверждают данные, полученные с помощью физико-химического анализа проб родниковой и водопроводной воды;

2) оценка состояния вод с применением биотестового и физико-химических методов анализа показала наличие в воде поллютантов, которые могут приводить к хронической интоксикации организма (при постоянном употреблении воды в питьевых целях);

3) для родниковой воды из исследованных природных источников выявлены корреляционные зависимости между количеством погибших *Daphnia Magna* и содержанием в воде большинства контролируемых показателей. Наибольшее влияние на гибель *Daphnia Magna* оказывали следующие компоненты: СПАВ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ;

4) выводы, полученные на основании точечных оценок коэффициентов парной корреляции между двумя переменными (содержанием компонентов и процентом гибели дафний) и точечных оценок коэффициентов регрессии согласуются;

5) вода из исследованных природных источников может быть использована в качестве резервного источника питьевой воды строго после предварительной водоподготовки.

#### Список литературы

1. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 Токсикологические методы анализа. Методика определения токсичности водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов, питьевой, сточной и природной воды по смертности тест-объекта *Daphnia Magna*. – М.: 2006. 44 с.
2. Руководство по определению методов биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М: РЭФИА, НИА-Природа. 2002. – 118 с.
3. Буймова, С.А. Проблемы безопасности родниковых вод и оценка воздействия уровня загрязнения на объекты биосферы / С.А. Буймова, А.Г. Бубнов, А.А. Каленова, Ю.А. Малова, А.А. Колотилова, Ю.С. Лузева // Актуальные проблемы безопасности в техносфере (научно-аналитический журнал). – 2021. – № 1 (1). – С. 11 – 18.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.
5. Буймова С.А. Комплексная оценка качества родниковых вод на примере Ивановской области/ С.А. Буймова, А.Г. Бубнов; под ред. А.Г. Бубнова; Иван. гос.хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2012. – 463 с.

УДК 546.05

Лалин И.И., Пичугов Р.Д., Пономарева Е.А., Нистратов А.В.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

Лалин Илья Игоревич – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии;

lripowered@gmail.com;

Пичугов Роман Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

Пономарева Елена Александровна – бакалавр 3-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

*В статье рассмотрены различные методы гидрометаллургической переработки отработанного катализатора сернокислотного производства с целью выделения ванадия.**Ключевые слова: ванадий, гидрометаллургия, выщелачивание, отработанный катализатор***COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF METHODS FOR HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SPENT VANADIUM CATALYST**

Lapin I.I., Pichugov R.D., Ponomareva E.A., Nistratov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses various methods of hydrometallurgical processing of spent vanadium catalyst for sulfuric acid production aimed to regenerate vanadium.**Key words: vanadium, hydrometallurgy, leaching, spent catalyst***Введение**

Соединения ванадия широко используются в промышленности. Большая часть производимого ванадия потребляется сталелитейной промышленностью для производства легированных сталей. Кроме этого ванадий необходим для производства катализаторов, задействуемых для производства целого ряда ценных товарных продуктов. Также в последнее время возрастает интерес к проточным ванадиевым редокс-батареям как к перспективным накопителям энергии, характеризуемым высоким сроком службы [1].

Последнее обстоятельство может подстегнуть увеличение темпов роста спроса на ванадий. Одновременное увеличение спроса на ванадий и его соединения вкупе с постепенным сокращением запасов руд, экономически пригодных для промышленного освоения, приводит к необходимости разработки методов извлечения ванадия из различного техногенного сырья – в частности, отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) окисления сернистого ангидрида.

**Экспериментальная часть**

Состав гранулированного ОВК сернокислотного производства охарактеризован методами рентгенофазного и рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 1).

Внешне ОВК представлен темно-серыми гранулами шаровидной формы размером 2-4 мм с развитой внутренней поверхностью (рисунок 1).

Таблица 1. Состав ОВК

| Компонент                      | Содержание, масс. % |
|--------------------------------|---------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0,34                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 56,9                |
| CaO                            | 0,07                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,53                |
| NiO                            | 4,05                |
| MoO <sub>3</sub>               | 2,57                |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 18                  |
| S                              | 6,42                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,07                |
| C                              | 6,98                |
| Прочие                         | 4,07                |

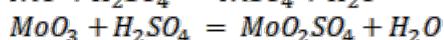
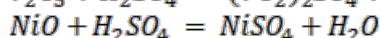
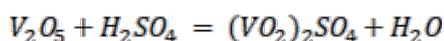


Рисунок 1. Оптическая микрофотография расколотой гранулы ОВК при 500-кратном увеличении

Гранулы были предварительно вручную измельчены с использованием фарфоровой чаши и ступки, частицы размером менее 250 мкм отделены при помощи металлического сита и использованы в экспериментах. Ввиду низкого содержания в образце ОБК кальция и натрия, образующих растворимые в воде ванадаты и молибдаты, выщелачивание водой не может быть использовано в качестве достаточно эффективного метода извлечения из него ванадия и молибдена. Гидрометаллургическая переработка измельченного ОБК проводилась методами кислотного, восстановительного и щелочного выщелачивания при соотношении Т:Ж 1:10 и кипении реакционной массы, чем обеспечивалось ее интенсивное перемешивание.

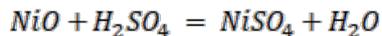
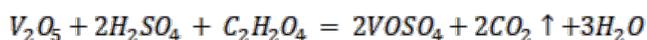
#### Кислотное выщелачивание

В качестве раствора кислотного выщелачивания выбран разбавленный раствор  $H_2SO_4$  с  $pH = 2,4$ . Раствор приготовлен аккуратным разбавлением в дистиллированной воде необходимого объема 0.01Н р-ра  $H_2SO_4$ . 50 мл полученного раствора отобраны для проведения выщелачивания. Процесс кислотного выщелачивания описывается следующими основными реакциями [2]:



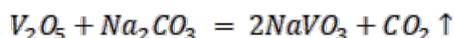
#### Восстановительное выщелачивание

В качестве раствора восстановительного выщелачивания выбран 2% р-р щавелевой кислоты с  $pH=2,4$ . Раствор приготовлен аккуратным разбавлением в дистиллированной воде необходимого объема 0.01Н р-ра  $H_2SO_4$  и добавлением к 49 мл подкисленного раствора навески безводной щавелевой кислоты (ХЧ) массой 1 грамм. Процесс восстановительного выщелачивания описывается следующими химическими реакциями [3]:



#### Щелочное выщелачивание

В качестве раствора щелочного выщелачивания выбран 2% р-р  $Na_2CO_3$ . Раствор приготовлен растворением необходимой навески  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (ХЧ) в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 100 мл. 50 мл полученного раствора отобраны для проведения выщелачивания. Процесс щелочного выщелачивания описывается следующими химическими реакциями [2]:



#### Методика эксперимента

Выщелачивание образцов измельченного ОБК проводилось следующим образом: в термостойкую круглодонную колбу при помощи воронки переносили 5 г ОБК и 50 мл необходимого раствора. Далее раствор нагревали до кипения и выдерживали при кипении в течении 90 минут. Нагрев производился при помощи электрической плитки. Для конденсации паров использовался, в качестве обратного, холодильник Димрота, орошаемый холодной проточной водой ( $t = 5-10$  °С). По окончании процесса выщелачивания реакционная масса отфильтровывалась под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «синяя лента». Осадки (шламы выщелачивания) дополнительно подвергнуты промывке в слое на фильтре 250 мл дистиллированной воды с последующей 2-часовой сушкой при  $t=120$  °С. Состав обезвоженных шламов выщелачивания ОБК охарактеризован при помощи методов рентгенофлуоресцентного анализа на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева при помощи энергодисперсионного спектрометра для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания).

Таблица 2. Состав шламов выщелачивания ОБК

| Элемент | Содержание в шламе, масс. %      |                          |                         |
|---------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|
|         | восстановительного выщелачивания | кислотного выщелачивания | щелочного выщелачивания |
| C       | 24,09                            | 26,44                    | 18,70                   |
| P       | <ПО*                             | <ПО                      | <ПО                     |
| Al      | 26,80                            | 24,59                    | 24,92                   |
| Si      | 0,22                             | <ПО                      | <ПО                     |
| S       | 2,03                             | 1,83                     | 2,99                    |
| V       | 2,44                             | 4,89                     | 4,99                    |
| Ni      | 0,49                             | 0,70                     | 3,08                    |
| Mo      | <ПО                              | <ПО                      | <ПО                     |

\* ПО – предел обнаружения

Как можно видеть из данных таблицы 2, результаты, полученные при применении вышеописанных способов выщелачивания, в значительной степени различаются. Так, например, наилучшие результаты по извлечению ванадия из ОБК наблюдаются при проведении восстановительного выщелачивания (что, по-видимому, обуславливается крайне высокой растворимостью  $VOSO_4$  даже в подкисленных растворах [4]), наименьшим извлечением ванадия в раствор характеризуется щелочное выщелачивание. Выщелачивание щелочными агентами также непригодно для извлечения никеля, при этом незначительное снижение содержания никеля в шламе, по сравнению с исходным ОБК, обусловлено исключительно растворением в воде сульфата никеля, образующегося при старении катализатора. По аналогичной причине, скорость извлечения алюминия в раствор слабо зависит от выбора способа выщелачивания и лимитируется преимущественно растворением сульфатированной компоненты алюмооксидного носителя исходного катализатора. Стоит также отметить, что во всех вышеописанных случаях имеет место полное извлечение молибдена в раствор. Следовательно, ни один из вышеописанных методов не обеспечивает селективного извлечения ванадия, никеля или молибдена из ОБК в раствор. Способ восстановительного выщелачивания, помимо всего, предполагает использование дорогостоящей щавелевой кислоты и необходимость окисления V(IV) до V(V) для выделения из раствора последнего в виде  $NH_4VO_3$  или  $V_2O_5$  [5]. Кроме того, вне зависимости от выбранного метода не удастся достичь практически полного извлечения ванадия в раствор, что, судя по всему, объясняется высокой закоксованностью ОБК, которая в свою очередь, затрудняет доступ выщелачивающего агента к части его поверхности. Доизвлечение ванадия из шламов может быть достигнуто только после удаления из него органической составляющей путем проведения

высокотемпературного обжига или спекания с окислителями и повторного выщелачивания.

#### Благодарности

1. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-3473.2022.1.3.
2. Определение состава ОБК и шламов выщелачивания выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.
3. Коллектив авторов выражает благодарность кандидату технических наук, доценту кафедры промышленной экологии Е.Н. Кузину за ряд ценных замечаний.

#### Список литературы

1. Wang Y. Research on All-Vanadium Redox Flow Battery Energy Storage Device Based on Energy-Saving and Environmentally-Friendly New Energy Power Station Interface Technology //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – V. 651. – №. 2. – P. 022097.
2. Lee J. et al. A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production //Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V. 12. – P. 343-364.
3. Bruyère V. I. E. et al. Reduction of vanadium (V) by oxalic acid in aqueous acid solutions //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2001. – №. 24. – P. 3593-3597.
4. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions //Journal of Power Sources. – 1998. – V. 72. – №. 2. – P. 105-110.
5. Romanovskaia E. et al. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach //Hydrometallurgy. – 2021. – V. 200. – P. 105568.

УДК 628,31, 622,793

Саранцева А.А.

## ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Саранцева Анастасия Алексеевна – бакалавр 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; [asar180302@gmail.com](mailto:asar180302@gmail.com).

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрены возможности использования осадка процесса нейтрализации (очистки) сточных вод гальванического производства. Определен расход щелочного реагента на достижения заданных условиями осаждения концентраций. Построена кривая титрования. Методом рентгенофлуоресцентного анализа Изучен химический состав осадка (гидроксиды алюминия и меди), предложены основные направления применения образующегося осадка.*

*Ключевые слова: сточные воды гальванического производства, осаждение, нейтрализация, отходы в доходы*

## ASSESSMENT OF THE POTENTIAL FOR THE USE OF PRECIPITATION IN THE PROCESS OF WASTEWATER TREATMENT OF ELECTROPLATING PRODUCTION

Sarantseva A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the possibilities of using the sludge of the process of neutralization (purification) of wastewater from galvanic production. The consumption of an alkaline reagent to achieve the concentrations specified by the precipitation conditions was determined. The titration curve is built. X-ray fluorescence analysis The chemical composition of the precipitate (aluminum and copper hydroxides) was studied, and the main directions for the application of the formed precipitate were proposed.*

*Key words: coagulation, wastewater from galvanic production, sedimentation, neutralization, waste into revenues*

### Введение

Гальваническое производство является основным источником образования сточных вод. Сточные воды гальванических производств оказывают негативное влияние на окружающую среду, ввиду наличия в их составе крайне высоких концентраций тяжелых металлов ПАВ, а также экстремальными знаменами рН. Именно поэтому проблема очистки сточных вод гальванических производств по-прежнему остается актуальной [1-3].

Большинство химических веществ, поступающих в водоемы из сточных вод гальванических производств, характеризуются высоким токсическим, канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием. Канцерогенное влияние оказывают селен, цинк, мышьяк и палладий. Кадмий, свинец, мышьяк, кобальт, алюминий и литий оказывают тератогенное воздействие. Сульфид цинка может стать причиной появления мутаций. Все указанные металлы способны проникать в организм человека с недостаточной очищенной природной водой или в процессе их биоаккумуляции в живых организмах.

Одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является реагентный метод. В основе процесса очистки лежит нейтрализация воды с помощью щелочных реагентов (гидроксиды магния, кальция,

натрия, оксидов кальция, карбонатов кальция, натрия, магния и пр.) с последующим переводом большей части ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения – гидроксиды или основные карбонаты. Данные по остаточным концентрациям ионов тяжелых металлов в зависимости от рН осаждения представлены в таблице 1.

Практически доказано, что лучшие результаты достигаются при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при одной и той же величине рН, чем в случае раздельного их осаждения [4].

Согласно информации таблицы 1, можно сделать вывод, что оптимальным значением для осаждения гидроксидов металлов, ионы которых содержатся в гальванических стоках, является рН=10-11.

Необходимо отметить, что большая часть обязующихся соединений не являются отходами и могут быть использованы повторно в качестве сырья. Отходы процесса нейтрализации сточных и промывных вод процессов нанесения гальванических покрытий нашли широкое применение в качестве металлургического сырья, прекурсоров для получения электролитов, катализаторов и пигментов для приготовления строительных материалов.

Таблица 1. Значения pH осаждения гидроксидов металлов и остаточная концентрация ионов металлов

| Формула гидроксида  | Величина pH начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона 0,01 М | Величина pH полного осаждения (остаточная концентрация менее $10^{-5}$ М) | Величина pH начала растворения | Остаточная концентрация иона металла, наблюдаемая на практике при pH 8,5-9,0, мг/л |
|---------------------|--|---|--------------------------------|--|
| Fe(OH) <sub>2</sub> | 7,5  | 9,7   | 13,5                           | 0,3-1,0  |
| Fe(OH) <sub>3</sub> | 2,3  | 4,1   | 14,0                           | 0,3-0,5  |
| Zn(OH) <sub>2</sub> | 6,4  | 8,0   | 10,5                           | 0,1-0,05   |
| Cr(OH) <sub>3</sub> | 4,9  | 6,8   | 12,0                           | 0,1-0,05   |
| Ni(OH) <sub>2</sub> | 7,7  | 9,5-10,0  | -                              | 0,25-0,75  |
| Al(OH) <sub>3</sub> | 4,0  | 5,2   | 7,8                            | 0,1-0,5  |
| Cd(OH) <sub>2</sub> | 8,2  | 9,7-10,5  | -                              | 2,5  |
| Cu(OH) <sub>2</sub> | 5,5  | 8,0-10,0  | -                              | 0,1-0,15   |
| Mn(OH) <sub>2</sub> | 8,8  | 10,4  | 14,0                           | 1,8-2,0  |

Основной целью исследования является исследование процесса осаждения гидроксидов ионов тяжёлых металлов из сточных вод гальванического производства Московской области с целью выбора оптимального направления вторичного использования образующихся осадков.

#### Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись сточные воды с гальванического производства (смесь ванн травления алюминиевых деталей, никелирования, меднения).

Для пробы исходной сточной воды имели начальное значение pH=1,8.

Для коррекции pH и перевода металлов в нерастворимые соединения был использован 2%-ный раствор гидроксида натрия. Измерение значений pH проводили на портативном ионнометре И 160 (Эконика)

Полученный осадок отделяли из раствора и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

Исследование химического состава осадка проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL1610LV с энергодисперсионным спектрометром SSD X-MaxIncaEnergy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания).

#### Результаты и их обсуждение

На основании полученных данных была построена кривую изменения значения pH в зависимости от дозы щелочного реагента (рис. 1).

По кривой титрования видно, что при pH=11,8 гидроксид натрия находится в избытке, следовательно, объема, необходимого для создания данной среды достаточно, чтобы осадить ионы тяжелых металлов. Расход сухого гидроксида натрия составил 3,5 г/л.

Полученные данные масштабировали для наработки установленного аналитической лабораторией объема осадка. Расход щелочи примерно 3,6 – 3,8 кг сухого NaOH/м<sup>3</sup> или 7,9 – 8,3 литра 46 % масс. на 1 м<sup>3</sup> обрабатываемой воды. Выход сухого остатка 280-570 граммов/м<sup>3</sup>, влажность 89 %. Остаток ярко синий, хорошо оседает без реагентов.

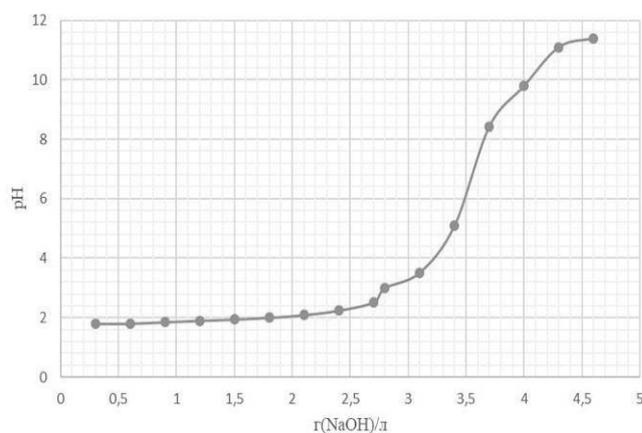


Рис. 1. Кривая титрования пробы сточной воды раствором гидроксида натрия.

Полученный в процессе нейтрализации осадок прокачивали для перевода в оксидную форму и анализировали методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлюоресцентного анализа. Данные по химическому составу осадков (в пересчете на оксиды) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав осадка

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO  | NiO |
|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|
| 34.9                           | 4.1                            | 52.8 | 8.2 |

Из данных таблицы 2 видно, что в основе осадка лежат соединения алюминия и меди, что позволяет использовать их в качестве исходного прекурсора для получения различных продуктов в (например, коагулянтов) [5-7], либо в качестве исходного сырья для процессов цветной металлургии.

Полученные в рамках работы данные позволят в значительной мере снизить негативное воздействие производства на окружающую природную среду, как счет минимизации содержания тяжелых металлов в сточных водах, так и за счет снижения объемов образования и размещения отходов. Концепция «отходы в доходы» позволит не только экологизировать производство, но и будет иметь серьезный экономический эффект.

### Заключение

В рамках проделанной работы получены данные по возможности выделения большей части примесей из сточных вод гальванического производства с получением ценного вторичного ресурса. Полученные данные позволят не только минимизировать объемы образования и размещения опасных отходов, но и сделать шаг к реализации процессов в рамках экономики замкнутого цикла [8-15].

*Научный руководитель к.т.н., доцент  
кафедры промышленной экологии  
Кузин Евгений Николаевич*

### Список используемой литературы

1. Кузин Е. Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А. Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. 2019. № 10. С. 91-96.
2. Кузин Е. Н., Фадеев А. Б., Кручинина Н. Е., Носова Т. И., Мискичкова З. К., Зайцева А. Д. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 37-44.
3. Kuzin E. N., Chernyshev P. I., Vizen N. S., Krutchinina N. E. The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium(VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 13, pp. 2954–2957.
4. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". - М., 2002. – 352 с.
5. Конончук, О.О. Разработка научно-технических основ технологии комплексной переработки медно-аммиачных и алюминиевых отходов / О.О. Конончук, А.И. Алексеев. // Успехи современной науки и образования. Белгород. – 2016. № 6. Том 3. С. 98–100
6. Конончук, О.О. Технологические основы утилизации медноаммиачных и алюминиевых отходов в системе Cu–Al–NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O / О.О. Конончук. // Успехи современной науки. Белгород. – 2017. № 4. Том 5. С. 93-98.
7. Kononchuk, Olga. Scientific Background for Processing of Aluminum Waste / Kononchuk Olga, Alekseev Alexey, Zubkova Olga, Udovitsky Vladimir // The Second International Innovative Mining Symposium. 2017. 21
8. Matinde, E.; Simate, G.S. and Ndlovu, S.. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. [online]. 2018, V. 118, N. 8. pp. 825-844
9. Rao S.R., Resources recovery and recycling from metallurgical wastes. 2006. V. 7, 1st Ed. Elsevier, 580 p.
10. Zhang Y., 2019, Introductory Chapter: Metallurgical Solid Waste, Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste, Intech Open Ltd, London, UK, 110 p.
11. de Mello Santos, V.H., Campos, T.L.R., Espuny, M. et al. Towards a green industry through cleaner production development // Environmental Science and Pollution Research (ESPR) . 2022. vol. 29. pp. 349–370. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16615-2>
12. Бойко Н. И., Одарюк В. А., Сафонов А. В. Основные направления безотходных и малоотходных технологий // Технологии гражданской безопасности. 2015. vol. 12, No. 1 (43), pp. 68-72.
13. Yusfin, Y. S. Low-waste technologies in the metallurgical industry // Metallurgist. 2002. No. 46(3/4). pp. 111–116.
14. Лемешев Д. О., Протасов А. С., Колесников В. А. Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов(обзор) // Теоретическая и прикладная экология. — 2021. — № 4. — С. 20.
15. Макаренко Е.Д. (2021). Экономико-правовые проблемные аспекты при использовании отходов и вторичных ресурсов для производства товаров (продукции) в России. // Вестник магистратуры, (4-1 (115)), 65-72.

УДК 661.846

Седова А.Н

## РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДА МАГНИЯ ДЛЯ НУЖД РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Седова Анна Николаевна – студентка 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; [sedovaa12@mail.ru](mailto:sedovaa12@mail.ru)  
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрен вопрос переработки магнийсодержащего отхода производстве периклаза (огнеупорные материалы). Предложена технология аммонийхлоридной конверсии магнийсодержащего отхода с получением хлорида магния. Были предложены возможные соотношения реагентов для наибольшего выхода хлорида магния, и на основе эксперимента было установлено наилучшее соотношение Т:Ж. Выяснено, что предлагаемая технология переработки поможет минимизировать объемы размечаемых на хранение отходов.*

**Ключевые слова:** брусит, оксид магния, переработка, содержание, хлорид магния.

## DEVELOPMENT OF A RESOURCE-SAVING PROCESS FOR OBTAINING MAGNESIUM CHLORIDE FOR THE NEEDS OF VARIOUS INDUSTRIES

Sedova A.N.<sup>1</sup>

*1 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*

*The article deals with the issue of processing magnesium-containing waste from the production of periclase (refractory). A version of the technology for ammonium chloride conversion of magnesium-containing waste with the production of magnesium chloride is proposed. Possible ratios of reagents for the highest yield of magnesium chloride were proposed, and on the basis of the experiment, the best ratio of S:V was established. It has been found out that the proposed recycling technology will help to restore the volumes of corroded wounds.*

**Keywords:** brucite, magnesium oxide, processing, content, magnesium chloride.

**Введение**

Вопросом внедрения малоотходных технологий задаются многие предприятия [1]. Внедрение концепции устойчивого развития и переход к экономике замкнутого цикла, не может быть в полной мере реализован без разработки и внедрения малоотходных технологий.

Одной из главных проблем при производстве огнеупорных материалов на основе периклаза (минерала - кубической формы оксида магния) является значительные количества образующихся магнийсодержащих отходов (синтетического брусита, загрязненного оксидами алюминия, железа и кремния) [2-3]. Данный отход на 80% состоит из оксида магния, но ввиду значительного содержания примесей, его не используют для производственных целей. В связи с этим, актуальным становится вопрос разработки технологии переработки данного отхода с получением товарных продуктов. Реализация идеи «отходы в доходы» позволит не только снизить себестоимость производства, но и значительно снизить негативное воздействие от объекта размещения отходов производства.

Одним из возможных направлений переработки магнийсодержащих отходов является производство хлорида магния, при использовании в качестве исходного сырья технического брусита. Полученный хлорид магния с помощью электролиза [4] может быть переработан в металлический магний, широко востребованный в различных отраслях промышленности, к примеру:

- для изготовления осветительных и сигнальных ракет;
- для производства аккумуляторных батарей;

-как восстановитель в производстве некоторых ценных металлов – ванадия, хрома, титана, циркония и т.д

**Экспериментальная часть**

Основной целью данной работы является оценка возможности использования оксидов (на первом этапе чистых) в качестве сырья для производства хлорида магния, в процессе их конверсии через хлорид аммония.

Для достижения поставленной цели необходимо определить оптимальное соотношение хлорида аммония и оксида магния, соответствующее максимальному выходу целевого продукта – хлорида магния. Процесс конверсии протекает согласно уравнению реакции 1:



Исследуемые соотношения Т(оксид магния навеской 50 мг):Ж(раствор хлорида аммония) 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:75, 1:100 соответственно.

Содержание ионов магния (мг/л) определили в соответствии с ГОСТ 23268.5-78 [5].

Из графика 1 видно, что содержание ионов магния сначала увеличивается, доходит до предельной точки (а именно соотношение Т:Ж 1:50), а после идет на снижение. Одной из возможных причин данной тенденции может быть смещение равновесия в сторону исходных веществ [7].

Полученный аммиак же наоборот, увеличивается по массе при больших избытках хлорида аммония, что хорошо видно из данных, представленных на графике рис. 2.

Полученные данные по содержанию водорастворимых соединений магния в водной среде м массе выделившегося аммиака в зависимости от принятого

соотношения Т:Ж (оксид магния: объём раствора хлорида аммония) представлены в таблице 1.

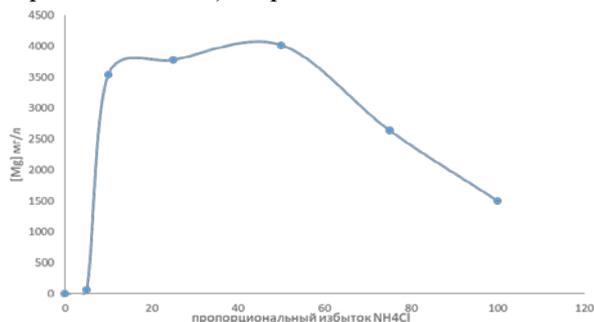


Рис. 1. График зависимости массы образующегося хлорида магния от пропорционального избытка хлорида аммония

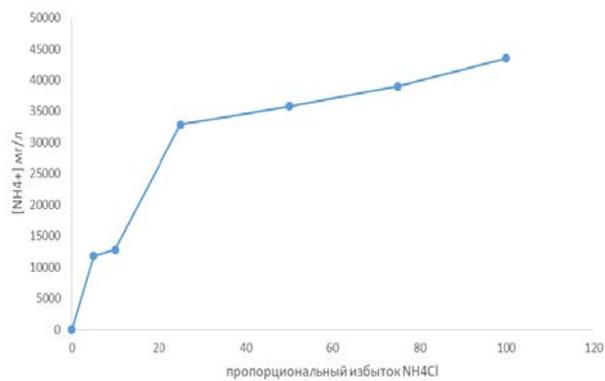


Рис. 2. График зависимости массы выделившегося аммиака от пропорционального избытка хлорида аммония

Таблица 1. Соотношение Т:Ж и массы полученных веществ

| Соотношение NH <sub>4</sub> Cl:MgO    | 1:5   | 1:10  | 1:25  | 1:50  | 1:75  | 1:100 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [Mg](мг/л)                            | 60    | 3540  | 3780  | 4020  | 2640  | 1500  |
| [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ](мг/л) | 11822 | 12800 | 32873 | 35780 | 39000 | 43500 |

Из данных, представленных в таблице 1 можно сделать вывод, что наибольший выход хлорида магния достигается при соотношении Т:Ж равном 1:50, при этом дальнейшее увеличение соотношения приводит к снижению концентрации хлорида магния в растворе. Вероятно, данный факт можно объяснить смещением равновесия процесса в сторону образования исходных компонентов из-за накопления избыточного количества ионов аммония в системе [7].

#### Заключение

Реакцией оксида магния с хлоридом аммония можно получить ценный крупнотоннажный продукт – хлорид магния, нашедший широкое применение в качестве удобрения, сырья для неорганического синтеза и пр. [8-9]. Наибольший выход ионов магния получается при соотношении Т:Ж 1:50 ([Mg<sup>2+</sup>]=4020 мг/л). Следующим этапом экспериментов станет перенос полученных данных на магнийсодержащий отход с изучением основных параметров процесса.

Предлагаемый концепт, вероятно, позволит эффективно перерабатывать крупнотоннажные магнийсодержащие отходы (например синтетический брусит – отход производства периклаза [10-13]) с получением ценного товарного продукта, что станет первым шагом к переходу на малоотходные технологии и реализацию концепции устойчивого развития.

#### Список литературы:

1. Бойко Н. И., Одарюк В. А., Сафонов А. В. Основные направления безотходных и малоотходных технологий // Технологии гражданской безопасности, 2015 г. С.2
2. Кузин Е. Н., Визен Н. С., Чернышев П. И. Получение модифицированных магниевых коагулянтов из отходов для очистки сточных вод с высоким рН // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXI, № 9 (190), 2017. – С. 53-56.
3. Кузин Е. Н., Фадеев А. Б., Кручинина Н. Е., Носова Т. И., Мискичева З. К., Зайцева А. Д. Очистка кислотнo-щелочных сточных вод гальванического

производства с использованием инновационных реагентов. Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 37-44.

4. В.А.Лебедев, В.И.Седых. Металлургия магния. Екатеринбург 2010 г. С. 26-35.

5. ГОСТ 23268.5-78 Методы определения ионов кальция и магния.

6. ГОСТ 33045-2014 Методы определения азотсодержащих веществ.

7. Л. В. Сеничева, В. А. Яргаева ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. 2008 г.

8. Бобокулова О. С., Усманов И. И., Мирзакулов Х. Ч. Соли озер Караумбет и Барсакельмес – сырье для получения солей магния. //Химия и химическая технология. № 1, 2014, С. 2-7.

9. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. — М.: Химия, 2001. — Т. 1. — 472 с

10. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. N. 1. С. 13-18

11. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощекоев А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43.

12. Кузин Е. Н., Фадеев А. Б., Кручинина Н. Е. , Носова Т. И., Мискичева З. К. , Зайцева А. Д. Очистка кислотнo-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов. Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 37-44.

13. Чернышев П. И.; Агапова Е. А.; Калошин А. М. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов термомодифицированным бруситом // в сборнике Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (студенческая научная школа–конференция «Дни науки В ИГХТУ»), г. Иваново, 2018. С. 476

УДК579.64

Сергеев Е.Е., Игнашкова Д.А., Шабронов С.С., Раков Н.О., Суясов Н.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВА МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ ПОЛУОСТРОВА ЯМАЛ

**Сергеев Егор Евгеньевич**, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
e-mail: sergeevgor217@gmail.com

**Игнашкова Дарья Александровна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Шабронов Сергей Сергеевич**, студент 4 курса инженерного химико-технологического факультета;

**Раков Никита Олегович**, студент 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Суясов Николай Александрович**, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*В данной статье рассматривается выделение сообщества метанокисляющих бактерий с образцов почвы полуострова Ямал. Описана динамика роста выделенных культур при различных температурах культивирования. Установлено наличие сообщества метанокисляющих бактерий в некоторых из исследуемых образцов.*

**Ключевые слова:** Метанотрофы, сообщество метанокисляющих микроорганизмов, почва полуострова Ямал.

## STUDY OF THE COMMUNITY OF METHANE-OXIDIZING BACTERIA ISOLATED FROM SOIL SAMPLES OF THE YAMAL PENINSULA

Sergeev Egor Evgenievich, Ignashkova Daria Alexandrovna, Shabronov Sergey Sergeevich, Rakov Nikita Olegovich, Suyasov Nikolay Alexandrovich

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

*This article discusses the isolation of a community of methane-oxidizing bacteria from soil samples of the Yamal Peninsula. The growth dynamics of isolated cultures at different cultivation temperatures is described. The presence of a community of methane-oxidizing bacteria in some of the studied samples was established.*

**Keywords:** Methanotrophs, methane-oxidizing consortia, soil of the Yamal Peninsula

Природный газ является доступным натуральным сырьём. По запасам природного газа Россия занимает одно из первых мест в мире. Перспективным направлением использования природного газа с высоким содержанием метана является его биологическая конверсия сообществом метанокисляющих микроорганизмов [1]. Существующие технологии биоконверсии метана предусматривают получение микробной биомассы с содержанием белковых веществ порядка 70 %. А необходимость применения подобного рода источников белка связана с дефицитом белковых веществ в рационе людей. Высушенная биомасса может быть использована в качестве белковой добавки в корма для животных [2]. Помимо белка при комплексной переработке биомассы из неё могут быть выделены другие ценные продукты: каротиноиды, экзополисахариды, нуклеиновые кислоты (НК), нуклеотиды. Эти вещества востребованы в медицине, фармацевтике, а также в пищевой промышленности [3].

Ежегодный общемировой дефицит кормового белка превышает 30 млн т, а в России он составляет около 2-2,5 млн т. По данным Союза комбикормщиков, в нашей стране проблема частично решается за счёт импорта около 2,2 млн т белкового сырья и расширения посевных площадей сои на 500 тыс. га. Однако сложившаяся ситуация заставляет специалистов искать альтернативные способы производства кормового белка, открывая для бизнеса новые возможности.

Главный балансирующий ингредиент кормов — белково-витаминный концентрат (БВК) или попросту белок. Причём в кормах он должен быть как животного, так и растительного происхождения.

Источниками растительных белков выступают все злаковые, бобовые (соя), масличные культуры и др., вплоть до обычного сена и соломы. К белкам животного происхождения относятся рыбная и мясокостная мука, сухие кормовые дрожжи, некоторые отходы перерабатывающей промышленности и БВК.

Белки хорошего качества почти всегда имеют животное происхождения, поскольку подобные белки быстро усваиваются и содержат незаменимые аминокислоты в таких количествах, которые соответствуют потребностям животных. Однако белки, полученные из дешёвого животного сырья: жил, шкур, костей, других отходов мясной промышленности — усваиваются плохо и также являются бедными по аминокислотному составу. Также есть сложности применения рыбной муки в кормах. Мясо животных при выращивании которых использовалась рыбная мука вызывает аллергические реакции у людей с гиперчувствительностью.

В начале 1990-х годов на российском рынке появились большие объёмы сои по низким ценам, и это уничтожило промышленное производство кормовых белков из альтернативных источников. Дефицит стали восполнять сначала за счёт поставок североамериканской, а затем южноамериканской

сои, что поставило российских сельхозпроизводителей в зависимость от конъюнктуры мировых рынков. Одним из способов наращивания объемов белка и решения вопроса импортозамещения является технология гаприна - высокобелковой биомассы, полученной при культивировании микроорганизмов на природном газе.

Метанотрофы были центром внимания с момента их открытия двумя независимыми исследователями в начале 20-го века. В 1906 году *Bacillus methanicum* была первой выделенной бактерией, окисляющей  $\text{CH}_4$  [4].

Окисление  $\text{CH}_4$  до метанола является первой и ключевой ферментативной стадией метаболизма метанотрофов, которая катализируется специализированной многокомпонентной ферментной системой -метанмонооксигеназой (ММО), существующей в двух формах: растворимой (рММО), локализованной в цитоплазме, и мембранной (мММО), связанной с мембранами. Однако метанмонооксигеназа является неселективным ферментом поэтому помимо метана способна окислять и его гомологи, присутствующие в определенной доле в природном газе, окисленные формы которых замедляют рост основной культуры. Поэтому для культивирования рекомендовано сообщество, состоящее из основного штамма и спутников.

Спутники усваивают продукты окисления гомологов метана способствуя тем самым росту основной культуры. Бактерии-спутники играют роль ассимиляции побочных продуктов окисления некоторых компонентов природного газа, таких как этан, пропан, бутан. Поэтому динамика роста целевой культуры зависит от численности и процентного соотношения сопутствующей микрофлоры.

В промышленном производстве кормового белка из природного газа используют стабильную и высокопродуктивную смешанную культуру *Methylococcus capsulatus* Bath с сопутствующими гетеротрофными бактериями *Alcaligenes acidovorans* DB3 (6-8 % клеток в конечной биомассе), *Bacillus firmus* DB 5 и *Bacillus brevis* DB4 (менее 1 % клеток). Роль *A. acidovorans* DB3 состояла в утилизации ацетата и пропионата, образующихся при соокислении сопутствующих газов – этана и пропана, а *B. brevis* DB4 и *B. firmus* DB5 – в утилизации метаболитов и продуктов лизиса клеток в среде культивирования [5]. Таким образом, была решена проблема ингибирующего действия на метанотрофную культуру продуктов кометаболизма. Сбалансированность по аминокислотному составу позволяет использовать продукт в качестве основного белка в кормах для рыб и домашних животных, свободного от генно-модифицированных организмов (ГМО) и природных токсинов, а также имеющего постоянный минеральный состав.

Основная задача промышленности - оптимизация, а, следовательно, увеличение

количества и повышение качества получаемой продукции. Возможными путями решения задач оптимизации являются экстенсивный и интенсивный подходы. Одним из способов реализации второго подхода можно рассматривать поиск новых штаммов и сообществ метанооксиляющих для использования в производстве.

В данный момент на кафедре биотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева проводится выделение высокопродуктивных сообществ метанооксиляющих. Цель работы заключается в получении новых штаммов, которые можно в дальнейшем использовать для получения биомассы с высокими показателями концентрации белка.

Выделение нового штамма метанооксиляющих бактерий производилось с образцов почвы полуострова Ямал. Данный выбор был обусловлен географическим положением объекта - значительная часть территории Ямала расположена над газовыми месторождениями, газ из которых может диффундировать в почву и усваиваться микроорганизмами. Полуостров – один из наиболее богатых природным газом и газоконденсатом регионов России. Суммарные разведанные запасы достигают 11.5 миллиардов тонн нефтяного эквивалента [6]. Из вышесказанного следует, что Ямал является возможной территорией для поиска новых штаммов метанооксиляющих бактерий.

Анализируя природный газ Ямала, можно заключить, что он достаточно чист (содержание гомологов метана мало, содержание азота редко превышает 1% по объему, низкое содержание углекислого газа, практически отсутствует сероводород) и преимущественно состоит метана и этана. Доля этана относительно мала в верхних газоносных отложениях, из которых газ диффундирует в почву. Поэтому можно ожидать, что состав метанооксиляющих сообществ, развивающихся в почвах Ямала, будет приспособлен к потреблению метана, и доля спутников, потребляющих продукты соокисления гомологов метана, будет невелика.

Для выделения сообщества был использован метод накопительных культур, суть которого состоит в подборе таких условий, при которых данный организм преодолевает конкуренцию остальных. Подбирая ряд факторов (источники энергии, углерода, азота, акцепторы электронов, газовую атмосферу, освещенность, температуру, pH и т.д.), создают определенные условия и инокулируют среду смешанной популяцией, какая имеется, например, в почве или в иле. Наиболее приспособленный к такой среде микроорганизм растет и вытесняет все остальные, сопутствующие организмы. Путем многократных пересевов в такую же жидкую среду и посева на твердую среду того же состава можно без труда выделить преобладающий (накопленный) штамм. Частый пересев с жидкой среды на жидкую предотвращает рост сопутствующих организмов, которые могли бы использовать продукты выделения или даже автолиза клеток первичной культуры. [7].

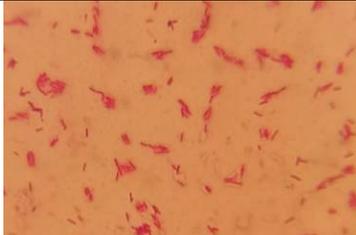
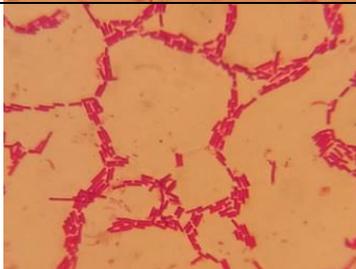
Почва Ямала использовалась в качестве инокулята. Культивирование производилось методом последовательных пересевов в качалочных колбах. Для выделения и анализа сообщества были взяты разные образцы почвы и их комбинации, которые растили при различной температуре.

Так как климат Ямала довольно холодный ожидалось, что будут преобладать мезофильные культуры, но это не подтвердилось на практике. Напротив, наилучший рост наблюдался при температуре 41,5°C, в то время как умеренный рост наблюдался при 32,5°C. При комнатной же

температуре рост практически отсутствовал или же был незначителен.

В ходе экспериментов было проведено микроскопирование препаратов исследуемого сообщества. На микрофотографиях можно увидеть в том числе и сопутствующую микрофлору, однако один вид, предположительно основная культура, количественно превалирует над минорной. В связи с этим количественный и качественный учёт бактерий-спутников проводили с помощью метода Коха. Во всех экспериментах обнаруживались два одинаковых типа бактерий-спутников. Данные исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика микробных изолятов.

| Микробный изолят | Макроморфология  | Микроморфология |                                     | Микрофотография   |
|------------------|--|-----------------|-------------------------------------|---|
|                  |  | Форма клеток    | Взаимное расположение               |   |
| 1                | Колонии блестящие, кремового цвета, концентрические, с гладким краем и выпуклым профилем, диаметром 1-3 мм                           | кокки           | Одиночные, диплококки               |   |
| 2                | Колонии матовые, белосерого цвета, круглые, с гладким краем, профиль с вдавленным центром и шероховатой поверхностью, диаметром 2 мм | палочки         | Одиночные, редко образующие цепочки |   |
| 3                | Колонии блестящие, бежевого цвета, круглые, с гладким краем и выпуклым профилем, диаметром 2 мм                                      | палочки         | Образуют скопления и цепочки        |  |

В ходе работы выделено устойчивое сообщество метанооксиляющих бактерий, способных усваивать метан как основной источник углерода. Установлена оптимальная температура для культивирования исследуемого сообщества. В данный момент ведутся генетические исследования для установления филогенетического разнообразия и численности метанотрофных бактерий с помощью высокопроизводительного секвенирования генов 16S рРНК, *pmoA* и *mxaF*. А также идет оценка качества полученной биомассы.

#### Список литературы

- Ritala A. Single cell protein—state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001–2016 / Ritala, A., Häkkinen, S. T., Toivari, M. [et al.] // *Frontiers in microbiology*. – 2017. – V. 8. – P. 2009.
- Pieja A. J. Methane to bioproducts: the future of the bioeconomy? / Pieja A. J., Morse M. C., Cal A. J. //

*Current opinion in chemical biology*. – 2017. – V. 41. – P.123-131.

- Макарова М. И. Получение биологически ценных полупродуктов на основе биомассы сообщества метанооксиляющих микроорганизмов / М.И. Макарова, Н.А. Суясов, П.В. Самосадова [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33. – №. 5 (215).

4. Земская Т. И. Аэробные метанооксиляющие бактерии водной толщи озера байкал.

5. Троценко Ю. А., Торгонская М. Л. Аэробные метилотрофы-перспективные объекты современной биотехнологии // *Журнал Сибирского федерального университета. Биология*. – 2012. – Т. 5. – №. 3.

6. Скоробогатов В. А., Строганов Л. В., Копеев В. Д. Геологическое строение и нефтегазоносность Ямала // М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». – 2003.

7. Шлегель Г. Общая микробиология/под ред. ЕН Кондратьевой. – 1987.

УДК 547.458.61

Шульц Л.В., Красноштанова А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАХМАЛ-АЛЬГИНАТНЫХ ПЛЁНОК

Шульц Леонид Викторович – магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;  
Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии;  
aak28@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены механические характеристики плёнок, составленных из альгината натрия, глицерина и углеводной фракции кукурузной муки, являющейся остатком после экстракции белка из муки и состоящей на 99% из крахмала, в зависимости от их количественного состава. Рассмотрены характеристики: относительное удлинение, напряжение упругости, модуль упругости.*

*Ключевые слова: биоразлагаемые плёнки, съедобные плёнки, крахмал, альгинат, прочностные характеристики*

## STUDY OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF STARCH-ALGINATE FILMS

Schulz L.V.<sup>1</sup>, Krasnoshtanova A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the mechanical characteristics of films composed of sodium alginate, glycerol, and carbohydrate fraction of corn flour, which is a residue after protein extraction from flour and consists of starch on 99%, depending on their quantitative composition. Relative extension, elastic stress, and elastic modulus are discussed.*

*Key words: biodegradable films, edible films, starch, alginate, strength characteristics*

### Введение

В настоящее время имеется интерес к биоразлагаемым полимерным материалам. Одно из направлений изучения данных материалов предполагает использование композитов биологических полимеров в качестве съедобных плёнок. Такие материалы возможно использовать в качестве упаковочных для продуктов питания и лекарственных средств, так как их состав обеспечивает им безопасную перевариваемость.

Наиболее часто используемыми полисахаридами для съедобных плёнок являются крахмал, декстрин, пектин, хитозан, альгинат, каррагинан и производные целлюлозы. Также для получения съедобных плёнок могут использоваться белки: пшеничный глютен, коллаген, зеин, казеин и др. В качестве пластификаторов для полисахаридных плёнок используются низкомолекулярные соединения с высокой температурой кипения, такие как глицерин, сорбит, маннит, сахароза и др. Пластификаторы повышают гибкость плёнок и их механическую прочность, а также барьерные свойства [1].

Съедобные плёнки предназначены для использования в качестве вторичной упаковки. Они могут служить барьером для влаги, кислорода, запахов, что продлевает срок хранения продуктов [1, 2]. Также у полисахаридных плёнок имеется потенциал для модификации с целью повышения антимикробных свойств: в исследовании было показано, что крахмал-альгинатные плёнки, имеющие в своём составе крахмал, катионный крахмал, альгинат натрия и глицерин, обладают ингибирующим действием на рост *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* даже при отсутствии в их

составе специальных антимикробных агентов, что объясняется их полиэлектролитной природой [3].

Крахмал является наиболее часто используемым полисахаридом для создания плёнок в связи с его широкой доступностью и дешевизной. Крахмал состоит из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина. Амилоза является линейной и обеспечивает формирование связанных и относительно прочных плёнок. Благодаря своей линейной структуре она обеспечивает прочные связи в макромолекулярной сети плёнки. Разветвлённый амилопектин, в свою очередь, способствует образованию хрупких и непрочных плёнок [4].

Альгинат является солью альгиновой кислоты и продуцируется бурыми водорослями. Он состоит из остатков  $\beta$ -D-маннуриновой кислоты и  $\alpha$ -L-гулуриновой кислоты, соединённых 1-4 связями. Альгинат представляет интерес для получения съедобных плёнок, так как он нетоксичен, растворим в воде и рассматривается как пластификатор крахмальных плёнок [4, 5].

Целью данной работы является определение зависимости механических характеристик крахмал-альгинатных плёнок, полученных с использованием углеводной фракции кукурузной муки, от содержания в них крахмала, альгината и глицерина.

### Экспериментальная часть

Ранее [6] было показано, что из кукурузной муки может быть достаточно полно (свыше 95%) выделен белок при помощи экстракции 0,1 М раствором NaOH при комнатной температуре в течение 30 мин. После данной экстракции остаётся осадок

углеводной фракции муки, который является объектом данного исследования.

На первом этапе получили углеводную фракцию из кукурузной муки производства ООО «Гарнец», как указано выше, и исследовали её химический состав. Для определения содержания крахмала приготовили клейстер, содержащий 1 г/л углеводной фракции, и определили содержание крахмала колориметрически после окрашивания десятикратно разведённого клейстера водным раствором йода при длине волны 560 нм. Было установлено, что содержание крахмала в исследуемой углеводной фракции составляет 99% на СВ.

Для определения соотношения амилозы и амилопектина в углеводной фракции построили калибровку по клейстерам, состоящим из амилозы и амилопектина в различных долях с общей концентрацией углеводов 0,1 г/л, окрашенным водным раствором йода, при длине волны 650 нм. Приготовили клейстер, содержащий 0,1 г/л углеводной фракции, окрасили водным раствором йода и измерили оптическую плотность при 650 нм, после чего по калибровке нашли долю амилозы, которая составила 88%.

Таким образом, углеводная фракция исследуемой кукурузной муки богата амилозой, что является благоприятным фактором для создания плёнок.

Согласно литературным данным [3, 5, 7], одним из наиболее доступных пластификаторов для крахмал-альгинатных плёнок является глицерин, поэтому он был выбран в качестве пластификатора для исследуемых плёнок.

Плёнки готовили следующим образом. В дистиллированной воде растворяли навеску альгината натрия при комнатной температуре. После полного растворения альгината к раствору добавляли заданный объём глицерина и навеску углеводной фракции. Общий объём смеси составлял 10 мл, общая масса углеводной фракции и альгината 0,5 г. Смеси обрабатывали на диспергаторе Ika Ultra-Turrax T 25 digital, затем выдерживали на кипящей

водяной бане в течение 20 мин, разливали тонким слоем на чашки Петри и высушивали на воздухе.

Механические свойства плёнок измеряли с помощью разрывной машины Zwick/RoellZ 0.5 при комнатной температуре и 35% относительной влажности. Тестирование проводили при следующих настройках прибора: расстояние между захватами – 20 мм; преднагрузка на образец – 1 Н; скорость преднагрузки – 10 мм/мин; скорость испытания – 40 мм/мин.

Исследовали влияние соотношения углеводной фракции и альгината в составе плёнки на её прочностные характеристики. Приготовили 6 проб, состав которых представлен в табл. 1.

Исследовали характеристики: относительное удлинение, напряжение упругости, модуль упругости. Полученные результаты механических испытаний приведены в табл. 2.

Как можно видеть из табл. 2, при увеличении содержания альгината в крахмал-альгинатной плёнке падает относительное удлинение разрыва плёнки, при этом возрастает её модуль упругости, то есть с увеличением доли альгината плёнка меньше растягивается и сильнее сопротивляется растяжению, что характеризует её как более прочную к растяжению. Дальнейшее увеличение содержания альгината в смеси нецелесообразно, так как при более высоком содержании альгината раствор становится слишком вязким, что затрудняет приготовление смеси. Таким образом, оптимальным с точки зрения механической прочности является соотношение углеводной фракции и альгината 4:1.

На следующем этапе определили влияние содержания глицерина в плёнках при данном соотношении углеводной фракции и альгината на механические характеристики плёнок. Плёнки готовили, как указано выше, при навесках углеводной фракции и альгината 0,4 г и 0,1 г соответственно. Объём добавляемого глицерина варьировали от 0 до 2,0 мл. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 1. Состав крахмал-альгинатных плёнок

| Образец | Навеска углеводной фракции, г | Навеска альгината натрия, г | Объём глицерина, мл |
|---------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 1       | 0,50                          | -                           | 1,0                 |
| 2       | 0,48                          | 0,02                        | 1,0                 |
| 3       | 0,46                          | 0,04                        | 1,0                 |
| 4       | 0,44                          | 0,06                        | 1,0                 |
| 5       | 0,42                          | 0,08                        | 1,0                 |
| 6       | 0,40                          | 0,10                        | 1,0                 |

Таблица 2. Механические характеристики крахмал-альгинатных плёнок

| Образец | Толщина, мм | Относительное удлинение, % | Напряжение упругости, МПа | Модуль упругости, МПа |
|---------|-------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1       | 0,18±0,01   | 65±3                       | 0,51±0,03                 | 0,78±0,04             |
| 2       | 0,18±0,01   | 54±3                       | 0,72±0,04                 | 0,96±0,05             |
| 3       | 0,19±0,01   | 47±2                       | 0,94±0,05                 | 1,32±0,07             |
| 4       | 0,22±0,01   | 32±2                       | 1,03±0,05                 | 1,67±0,08             |
| 5       | 0,25±0,02   | 27±1                       | 1,37±0,07                 | 2,10±0,10             |
| 6       | 0,28±0,02   | 25±1                       | 1,94±0,10                 | 2,17±0,11             |

Таблица 3. Влияние содержания глицерина на механические характеристики плёнок

| Образец | Объём глицерина, мл | Доля глицерина, % | Толщина, мм | Относительное удлинение, % | Напряжение упругости, МПа | Модуль упругости, МПа |
|---------|---------------------|-------------------|-------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1       | -                   | -                 | 0,10±0,006  | -                          | -                         | -                     |
| 2       | 0,2                 | 34                | 0,12±0,01   | 4±0,2                      | 0,14±0,02                 | 0,16±0,03             |
| 3       | 0,4                 | 50                | 0,15±0,01   | 6±0,3                      | 0,27±0,02                 | 0,54±0,04             |
| 4       | 0,6                 | 60                | 0,18±0,01   | 8±0,4                      | 0,36±0,03                 | 0,96±0,05             |
| 5       | 0,8                 | 67                | 0,21±0,02   | 15±1                       | 0,68±0,04                 | 1,35±0,06             |
| 6       | 1,0                 | 72                | 0,23±0,02   | 27±1                       | 0,95±0,07                 | 1,68±0,07             |
| 7       | 1,2                 | 75                | 0,25±0,01   | 55±3                       | 1,51±0,1                  | 1,98±0,04             |
| 8       | 1,4                 | 78                | 0,25±0,01   | 64±5                       | 2,72±0,2                  | 2,67±0,05             |
| 9       | 1,6                 | 80                | 0,26±0,01   | 65±5                       | 2,94±0,2                  | 3,13±0,07             |
| 10      | 1,8                 | 82                | 0,25±0,01   | 67±6                       | 3,03±0,3                  | 2,86±0,08             |
| 11      | 2,0                 | 83                | 0,27±0,02   | 65±5                       | 2,87±0,3                  | 3,10±0,10             |

Как видно из данных табл. 3, с увеличением содержания глицерина повышается относительное удлинение и модуль упругости плёнки. Относительное удлинение испытывает резкий скачок при увеличении объёма глицерина в диапазоне от 0,8 мл до 1,4 мл (массовая доля 78%), после чего практически перестаёт расти. Модуль упругости возрастает до объёма глицерина 1,6 мл (массовая доля 80%), после чего остаётся приблизительно постоянным. При отсутствии глицерина плёнка практически не растягивается, то есть практически отсутствует относительное удлинение, поэтому в данном случае нельзя говорить о модуле упругости.

Плёнки с низким содержанием глицерина (образцы 1 и 2) отличались высокой хрупкостью, при повышении содержания глицерина отмечалось повышение клейкости плёнок.

Таким образом, повышение содержания глицерина свыше 80% нецелесообразно, так как при этом не происходит существенного повышения прочностных качеств плёнок.

### Заключение

Были исследованы зависимости механических характеристик крахмал-альгинатных плёнок, полученных при использовании в качестве крахмального компонента углеводной фракции кукурузной муки. Было установлено, что наилучшие прочностные свойства достигаются при соотношении углеводной фракции и альгината натрия 4:1. Установлено также, что увеличение доли глицерина как пластификатора в плёнках при данном соотношении углеводов целесообразно до 80%, после чего прочностные характеристики практически перестают повышаться. При этом относительное удлинение плёнок достигает 65±5%, модуль упругости 3,13±0,07 МПа. Дальнейшие исследования будут направлены на получение

плёнок на основе композитов кукурузного крахмала с пектином и каррагинаном, а также изучение свойств плёнок, таких как биоразлагаемость, растворимость, стабильность, набухаемость, устойчивость в среде ЖКТ и т.д.

### Список литературы

1. Ustunol Z. Edible films and coatings for meat and poultry // Edible films and coatings for food applications. – Springer, New York, NY, 2009. – P. 245-268.
2. Senturk Parreidt T., Müller K., Schmid M. Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications // Foods. – 2018. – Vol. 7. – №. 10.
3. Şen F. et al. Antimicrobial agent-free hybrid cationic starch/sodium alginate polyelectrolyte films for food packaging materials // Carbohydrate polymers. – 2017. – Vol. 170. – P. 264-270.
4. Fazilah A. et al. Physical and mechanical properties of sago starch–alginate films incorporated with calcium chloride // International Food Research Journal. – 2011. – Vol. 18. – №. 3.
5. López O. V. et al. Thermoplastic starch plasticized with alginate–glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties // Carbohydrate polymers. – 2015. – Vol. 126. – P. 83-90.
6. Шульц Л.В., Красноштанова А.А. Исследование влияния ферментативного гидролиза трипсином на функциональные свойства белка кукурузной муки // Scientific achievements of the third millennium. – 2021. – С. 6-10.
7. Потороко И. Ю. и др. Влияние эффектов ультразвука на свойства биodeградируемого полимера, на основе картофельного крахмала // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2019. – Т. 7. – №. 4. – С. 94-103.

УДК 577.114.7: 577.181.6

Ерохин Л.М, Красноштанова А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ К АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТАБИЛЬНОСТИ ПРИ ХРАНЕНИИ

**Ерохин Леонид Михайлович**, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: [zestoren55@yandex.ru](mailto:zestoren55@yandex.ru)

**Красноштанова Алла Альбертовна**, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В данной статье приведено исследование сохранения способности полисахаридных микрочастиц, предназначенных для пероральной доставки лекарственных средств, к адсорбции ионов тяжёлых металлов. Установлено, что данная способность сохраняется после формирования микрочастиц, однако сорбционная ёмкость уменьшается в сравнении с исходными полисахаридами. Также изучена стабильность микрочастиц при хранении. Установлено, что основные процессы деструкции происходят в первые 14 суток хранения, а в дальнейшем микрочастицы остаются стабильными в течение 6 месяцев. Наибольшей устойчивостью при хранении характеризуются хитозан-пектиновые микрочастицы на основе цитрусового пектина.*

**Ключевые слова:** полисахариды, микрочастицы, доставка лекарств, сорбционные свойства.

## STUDY OF THE ABILITY OF POLYSACCHARIDE MICROPARTICLES TO ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS AND THEIR STABILITY DURING STORAGE

Erokhin Leonid Mikhailovich, Krasnoshtanova Alla Albertovna.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

*This article presents a study of the preservation of the ability of polysaccharide microparticles intended for oral drug delivery to adsorb heavy metal ions. It has been established that this ability is retained after the formation of microparticles. However, the sorption capacity decreases in comparison with the initial polysaccharides. The stability of microparticles during storage was also studied. It has been established that the main processes of destruction occur in the first 14 days of storage, and then the microparticles remain stable for 6 months. Chitosan-pectin microparticles based on citrus pectin are characterized by the highest storage stability.*

**Keywords:** polysaccharides, microparticles, drug delivery, sorption properties.

### Введение

Системы адресной доставки лекарств позволяют снизить вероятность возникновения побочных эффектов от применения того или иного вида лекарственных средств, уменьшить применяемую дозу препарата и защитить действующее вещество от условий среды организма человека. Использование данных систем также позволяет увеличить время высвобождения действующего вещества вблизи его мишени в отличие от «залпового» высвобождения, характерного для многих традиционных лекарственных форм [1]. Однако применение систем адресной доставки сопряжено с рядом проблем: неустойчивость их в организме человека, малая биосовместимость, токсичность продуктов распада, высокая стоимость, малая ёмкость по действующему веществу, неудовлетворительная кинетика высвобождения и прочее. Часть перечисленных проблем может быть решена при создании систем доставки на основе природных полисахаридов. Они обладают высокой биосовместимостью, просты в изготовлении.

Проницаемость гелей на основе таких полисахаридов, как пектин, альгинат и хитозан, зависит от величины рН среды. Это позволяет использовать полисахаридные микрочастицы для доставки лекарств в кишечник, обеспечивая их защиту от агрессивной среды желудка [2]. Альгинаты, соли альгиновой кислоты, являются

полимерами  $\alpha$ -гулуруновой и  $\beta$ -маннуруновой кислот. Хитозан – биополимер, включающий в качестве структурных звеньев остатки ацетилированного и немодифицированного глюкозамина. Пектин – гетерополимер, образованный преимущественно остатками галактуроновой кислоты.

К достоинствам систем доставки на основе полисахаридов относят многие свойства нативных полисахаридов и гелей на их основе. Например, отмечается, что препараты, содержащие пектин, способствуют активации кишечной перистальтики и улучшают всасывание биологически активных веществ за счёт специфического взаимодействия полимерных цепей пектина со слизистой кишечника человека [3; 4]. Аналогично и для хитозана установлено положительное влияние на метаболизм человека. Данный полимер улучшает усвоение липидов за счёт предотвращения их окисления в условиях внешней среды и желудка. Также хитозан способствует профилактике заболеваний, связанных с процессами окисления и воспаления, благодаря своим антиоксидантным и противовоспалительным свойствам [5; 6]. Антидиабетические, противовоспалительные и пребиотические свойства установлены и для препаратов, содержащих альгинаты [7].

Одним из основных полезных свойств природных полисахаридов и гелей на их основе

является способность к сорбции веществ из растворов. Особое внимание исследователи уделяют эффективному связыванию полисахаридами ионов тяжёлых металлов. Эта способность активно используется при создании средств лечения и профилактики заболеваний, связанных с отравлением ионами тяжёлых металлов. Сорбционная активность полисахаридов объясняется образованием слабых связей между функциональными группами полисахарида и связываемыми частицами [8]. Однако в литературных источниках практически не рассматривается вопрос сохранения сорбционных свойств полисахаридов при формировании микрочастиц. В то же время, в основе большинства методов получения полисахаридных микрочастиц лежит реакция гелеобразования между полисахаридом и поливалентными ионами (как правило, кальция) [9]. При этом теоретически возможна потеря сорбционных свойств из-за уменьшения сайтов возможного связывания при образовании микрочастиц. Поэтому в данной работе был изучен процесс сорбции ионов меди (II) микрочастицами: хитозан-альгинатными (ХА), хитозан-пектиновыми на основе яблочного пектина (ХПя) и хитозан-пектиновыми на основе цитрусового пектина (ХПц). Дополнительно была исследована стабильность данных микрочастиц при хранении в течение 6 месяцев при температуре 6 °С. Катионы меди была выбрана из-за простоты и высокой воспроизводимости анализа по количественному определению данных ионов.

### Материалы и методы

В исследовании использовались хитозан с молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования более 80% производства Sigma-Aldrich, альгинат натрия низкой вязкости производства Sigma-Aldrich, яблочный пектин с молекулярной массой 12 кДа и степенью метоксилирования 67%, цитрусовый пектин с молекулярной массой 15 кДа и степенью метоксилирования 53%.

ХА микрочастицы получали методом ионотропного гелеобразования, добавляя к 47 мл раствора альгината натрия (0,063% масс., рН 4,3), 3 мл раствора хлорида кальция (18 мМ) с помощью перистальтического насоса со скоростью 0,125 мл/мин при постоянном перемешивании со скоростью 1000 об./мин. Затем добавляли 10 мл раствора хитозана (0,070% масс., рН 4,6) в 1% уксусной кислоте со скоростью 0,42 мл/мин. Полученную суспензию микрочастиц подвергали центрифугированию при 15000g в течение 25 минут. Осадок сушили на воздухе до постоянной массы. ХПя микрочастицы получали аналогично, используя раствор пектина (0,093% масс., рН 4,3) и 22 мМ раствор хлорида кальция. Размер полученных микрочастиц в

водных растворах определяли с помощью метода динамического рассеяния света на оборудовании Photocor Compact Z.

Концентрация ионов меди в растворе определялась спектрофотометрически при образовании окрашенных комплексов с аммиаком при длине волны 570 нм [10]. Стабильность при хранении оценивали с помощью метода Дюбуа. Высушенные микрочастицы после 6 месяцев (183 суток) хранения при 6 °С суспендировали в дистиллированной воде при перемешивании в течение 1 часа. Микрочастицы отделяли центрифугированием, а в надосадочной жидкости проводили количественное определение сахаров. Для построения калибровочной кривой использовались стандартные растворы глюкозы.

### Экспериментальная часть

Диаметры полученных по методу ионотропного гелеобразования микрочастиц составили: ХА микрочастиц – 600-700 нм, ХПя микрочастиц – 400-500 нм, ХПц микрочастиц – 500-600 нм. При исследовании процесса адсорбции ионов меди микрочастицами из сухих микрочастиц создавали грубые суспензии гель-вода, чтобы обеспечить возможность быстрого прерывания процесса адсорбции. Полученные частицы геля инкубировались в стандартном растворе меди (256 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ ) при 37 °С и постоянном перемешивании (500 об./мин) от 1 до 15 минут. По окончании инкубации прерывали перемешивание и отбирали 2,5 мл раствора, не содержащего осадок. К нему приливали 3 мл 5% водного раствора аммиака и проводили спектрофотометрическое определение. Аналогично исследовали сорбционную способность смесей нативных полисахаридов в том же соотношении, что и при формировании микрочастиц.

Установлено, что сорбирующие свойства всех типов частиц ниже, чем у исходных полисахаридов. Однако связывание полисахаридов в микрочастицы не приводит к полной потере способности к сорбции. Увеличение содержания микрочастиц в растворе значительно уменьшает остаточную концентрацию ионов меди в рабочем растворе (рисунки 1-3).

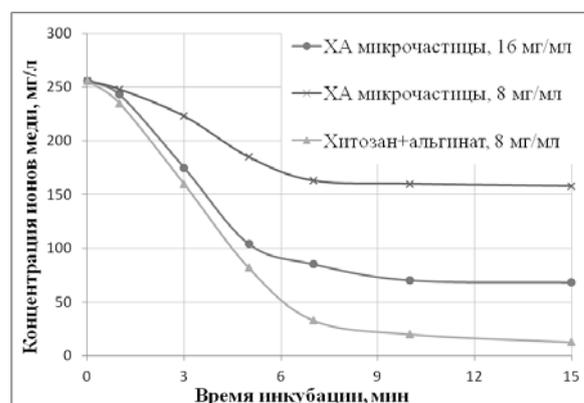


Рис.1. Динамика адсорбции ионов меди на хитозан-альгинатных микрочастицах

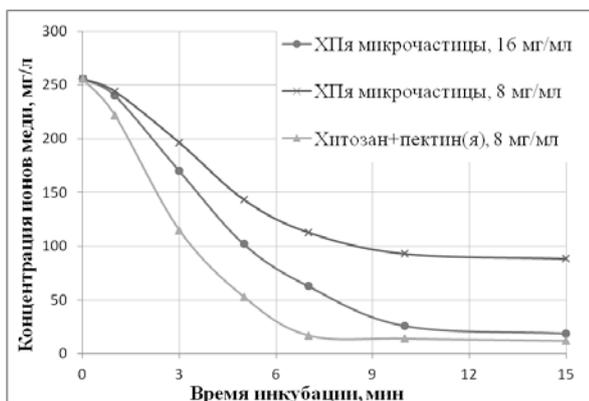


Рис.2. Динамика адсорбции ионов меди на хитозан-пектиновых микрокапсулах (яблочный пектин)

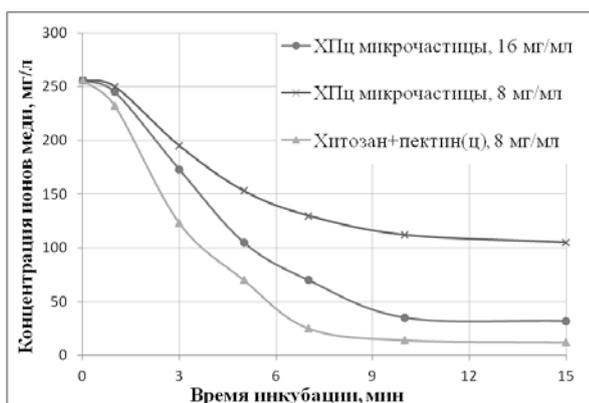


Рис.3. Динамика адсорбции ионов меди на хитозан-пектиновых микрокапсулах (цитрусовый пектин)

Сорбционная ёмкость определялась как отношение концентрации ионов меди, сорбируемых на частицах, к концентрации микрокапсул в суспензии (рисунок 4). Сорбционная ёмкость не изменялась при увеличении содержания микрокапсул в рабочем растворе.

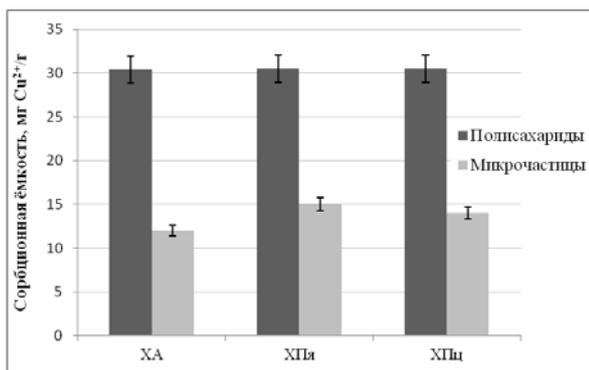


Рис.4. Сорбционная ёмкость исходных полисахаридов и полученных микрокапсул

При изучении стабильности микрокапсул при хранении установлено, что основные процессы деструкции происходят в первые 14 суток хранения при 6 °С. При дальнейшем хранении количество обнаруживаемых свободных полисахаридов практически не изменяется. Степень деструкции (%) определялась как отношение концентрации сахаров в надосадочной жидкости к концентрации сахаров, определённой при гидролизе соответствующих

микрокапсул концентрированной серной кислотой. Данные по степени деструкции микрокапсул к концу шестого месяца приведены на рисунке 5.

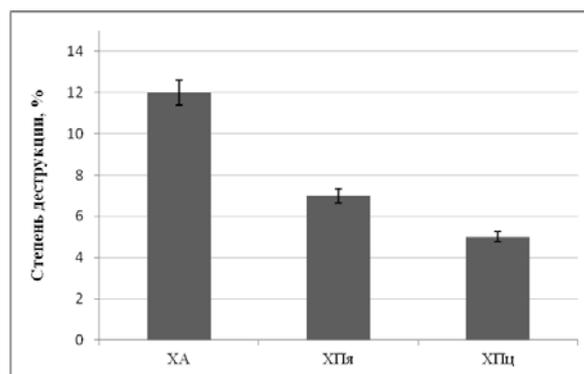


Рис.5. Деструкция микрокапсул при хранении в течение 6 месяцев

### Заключение

В ходе работы установлено, что формирование микрокапсул из полисахаридов методом иотропного гелеобразования приводит к уменьшению сорбционной ёмкости в сравнении с исходными полисахаридами на величину 40-50%. Однако способность к сорбции ионов тяжёлых металлов (на примере  $\text{Cu}^{2+}$ ) в некоторой степени сохраняется у полученных видов микрокапсул. При близких значениях сорбционной способности исходных смесей полисахаридов – около 30 мг  $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$  – сорбционная ёмкость исследуемых микрокапсул несколько отличается. Для хитозан-альгинатных частиц она составляет 12 мг  $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ , для хитозан-пектиновых на основе яблочного пектина – 15 мг  $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ , для хитозан-пектиновых на основе цитрусового пектина – 14 мг  $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ . При исследовании стабильности полученных микрокапсул при хранении в течении срока, типичного для многих фармацевтических субстанций, установлено, что основная деструкция полимерных матриц наблюдается в первые 14 суток хранения при 6 °С и не превышает 12% для ХА микрокапсул, 7% для ХПя микрокапсул и 5% для ХПц микрокапсул. Таким образом, предполагается, что при использовании исследуемых микрокапсул в качестве систем доставки лекарств они будут производить дополнительный сорбирующий эффект, улучшая общее состояние организма и предотвращая возникновение заболеваний, связанных с накоплением ионов тяжёлых металлов и иных сорбируемых соединений.

### Список литературы

1. Соснов А. В. и др. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро-и наночастиц // Качественная клиническая практика. – 2008. – №. 2. – С. 4-12.
2. Borodina T. N. et al. Entrapment of herbal extracts into biodegradable microcapsules // Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry. – 2008. – V. 2. – №. 2. – P. 176-182.

3. Zheng Y. et al. Biomaterial-assisted anastomotic healing: Serosal adhesion of pectin films // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – №. 16. – P. 2811.
4. Cervantes-Paz B. et al. Effects of pectin on lipid digestion and possible implications for carotenoid bioavailability during pre-absorptive stages: A review // *Food Research International*. – 2017. – V. 99. – P. 917-927.
5. Inanli A. G. et al. The impact of chitosan on seafood quality and human health: A review // *Trends in Food Science & Technology*. – 2020. – V. 97. – P. 404-416.
6. Yuan X. et al. A review on the preparation of chitosan oligosaccharides and application to human health, animal husbandry and agricultural production // *Carbohydrate polymers*. – 2019. – V. 220. – P. 60-70.
7. Liu J. et al. Alginate oligosaccharides: production, biological activities, and potential applications // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2019. – V. 18. – №. 6. – P. 1859-1881.
8. Wang R. et al. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review // *Trends in Food Science & Technology*. – 2019. – T. 91. – С. 319-329.
9. Sarmiento B. et al. Insulin-loaded nanoparticles are prepared by alginate ionotropic pre-gelation followed by chitosan polyelectrolyte complexation // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2007. – V. 7. – №. 8. – P. 2833-2841.
10. Голыгина А. А., Севрюгина Д. А., Смирнова Н. Н. Спектрофотометрическое определение катионов меди (II) в электролитах меднения в присутствии комплексообразующих компонентов // *Аспирант*. – 2017. – №. 9. – С. 11-14.

УДК 000.00

Дебердеева А. Т.

## ОЧИСТКА ФИЛЬТРАТА ТКО С ПОМОЩЬЮ ПАЛЫГОРСКИТОВОЙ ГЛИНЫ

Дебердеева Алина Тагировна – бакалавр 4-го года обучения кафедры биотехнологии и промышленной экологии; alisik\_00@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрена возможность применения палыгорскитовой глины в процессе очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов от нефтепродуктов. Изучена эффективность удаления нефтепродуктов термически обработанной глиной при температурах 350°C - 550°C. Установлено, что применение глины в качестве сорбента позволяет эффективно удалять нефтепродукты из фильтрата ТКО.*

*Ключевые слова: полигон, фильтрат, палыгорскитовая глина, нефтепродукты, ТКО.*

## REMOVAL OF OIL PRODUCTS FROM THE LEACHATE BY USING ATTAPULGITE

Deberdeeva A.T.1

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the issue of the possibility of using attapulgite in the process of cleaning the filtrate from the solid municipal waste landfill from oil products. The dependence of the efficiency of removing oil products on the heat treatment of clay was also studied. The sorption efficiency of samples of attapulgite, which has undergone heat treatment at a temperature of 350°C - 550°C, has been evaluated. It has been established that the use of clay as a sorbent makes it possible to effectively remove oil products from leachate.*

*Key words: landfills, leachate, attapulgite, oil products, solid communal waste.*

### Введение

Современный полигон твердых коммунальных отходов (далее ТКО) - это комплекс природоохранных сооружений, предназначенный для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения ТБО, предотвращения попадания вредных веществ в окружающую среду. Обязательным условием при сооружении полигона является обустройство дренажной системы. Суть нового подхода к проблеме обращения с фильтратом ТБО заключается в отведении фильтрата в специально подготовленные на полигоне накопительные бассейны. Дно и стенки бассейна выложены слоями модифицированной глины и представляют собой адсорбционный фильтрующий экран.

Фильтрат ТКО - это жидкость, имеющая резкий неприятный запах и сложный химический состав. Проходя сквозь тело полигона, фильтрат обогащается продуктами разложения ТКО (тяжелые металлы, органические и неорганические вещества), накапливая токсичность. Попадание его в почву и грунтовые воды способно привести к загрязнению. Причина образования фильтрата на полигонах напрямую связано с погодными условиями. В теплое время года причиной образования фильтрата служат осадки в виде дождя, а в холодное - таяние снега на поверхности уложенных отходов. Таяние снега связано с выделением тепла при разложении органических веществ в толще свалочного тела. [1]

Фильтрат полигона обычно разделяют на «молодой» (если отходы складировались не более 2–7 лет) и «старый». «Молодой» фильтрат характеризуется высокими значениями ХПК (около 500–60000 мг О/л) и БПК5 (около 200–40000 мг О/л). [2-4]

Со временем происходит окисление органических соединений, которое приводит к образованию кислот, растворяющих металлы, и их переход в фильтрат. Следовательно, для «старого» фильтрата, в котором со временем уменьшается содержание органического углерода, характерны ХПК около 3000–4000 мгО/л и БПК5 около 100–400 мгО/л, но повышается количество биорезистентных компонентов. Со временем также происходит образование карбонатов и гидроксидов металлов, образующихся вследствие связывания ионов металлов, из-за чего снижается концентрация этих соединений в фильтрате. Для «старого» фильтрата также характерно снижение концентрации сульфат-ионов от 1000 до 200 мг/л, так как с течением жизни полигона происходит восстановление сульфатов до сульфидов. Содержание хлоридов меняется в пределах 200–5000 мг/л, концентрация ионов аммония колеблется от 300 до 3000 мг/л, а общая минерализация достигает 10000 мг/л.

В качестве примера приведен химический состав фильтрата полигона ТКО Шпаковского района Ставропольского края (таблица 1) [5].

В работе была определена перспективность и эффективность использования палыгорскитовой

глины для удаления нефтепродуктов из фильтрата ТКО.

Исследуемая палыгорскитовая глина представляет собой водный алюмосиликат магния ленточно-слоистой структуры. Название глины произошло от Палыгорского участка большого Пермского горного округа. Выявлена приближенная химическая формула палыгорскита  $Mg_5[Si_4O_{10}]_2(OH)_2(H_2O)_4 \times 4H_2O$ . Магний частично заменяется на алюминий, также имеются примеси окисного железа (III), кальция, натрия, калия. Кристаллы моноклинной системы представляют собой тонкие волокна белого, светло-серого и иногда розоватого или желтоватого цвета. По минералогической школе твердость палыгорскита 2–2,5; при прокаливании твердость значительно увеличивается. Плотность палыгорскита 2000–2300 кг/м<sup>3</sup>.

В состав глины входят монтмориллонит (обладает наибольшей активностью), каолинит и иллит [6]. Монтмориллонит способен приобретать степень дисперсности и склонность к диспергированию, что позволяет глине предстать в виде твердого тела с возможностью модификации. [7]

### Экспериментальная часть

Исследуемая глина представляет собой три отобранные пробы палыгорскитовой глины из карьера поселка Ферзиково Калужской области. Каждая проба глины прошла процедуру прокаливании при температуре 350°C (проба 1), 450°C (проба 2), 550°C (проба 3) в течение 180 минут.

Эксперименты по изучению степени очистки фильтрата ТКО от нефтепродуктов были реализованы в статическом режиме. Предварительные эксперименты проводили на модельных растворах, которые были получены в результате интенсивного перемешивания нефтепродуктов с водой (250 об/мин) в течение 40 минут, с концентрацией нефтепродуктов 10 мг/дм<sup>3</sup> и 100 мг/дм<sup>3</sup>. Навески модифицированной палыгорскитовой глины 0,5 г, 1 г и 2 г вносим в 50 мл модельного раствора. Продолжительность экспозиции составила 7 суток. Измерения массовой концентрации нефтепродуктов выполнены с использованием концентратометра КН-2. Результаты расчета статической емкости приведены в виде таблицы 2.

Таблица 1.  
Химический состав фильтрата ТБО

| Показатель                                      | Значение          | Показатель                       | Значение   |
|---|-------------------|----------------------------------|------------|
| pH  | 7,3-8,25          | Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>      | 620-306    |
| Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>         | 45,0-324,0        | Железо общее, мг/дм <sup>3</sup> | 0,1-0,68   |
| БПК5 (БПК20), мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | 270-380 (512-520) | Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>     | 0,26-22,6  |
| ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>          | 410-1110          | Сульфиды, мг/дм <sup>3</sup>     | 18,1-22    |
| Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>               | 2,5               | Медь, мг/дм <sup>3</sup>         | 0,03-0,12  |
| Кадмий, мг/дм <sup>3</sup>                      | 0,0007            | Марганец, мг/дм <sup>3</sup>     | 0,14-0,64  |
| Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>             | 20-65             | Свинец, мг/дм <sup>3</sup>       | 0,06-0,2   |
| Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>                     | 9,6-19            | Никель, мг/дм <sup>3</sup>       | 0,2-0,6    |
| Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>                     | 0,08-2,15         | Цинк, мг/дм <sup>3</sup>         | 0,02-0,06  |
| Фенолы, мг/дм <sup>3</sup>                      | 0,6               | Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>      | 26,2-33,35 |

Таблица 2.  
Показатели статической емкости

|                        | С (нп),<br>мг/дм <sup>3</sup> | Эффективность<br>очистки, % | Статическая<br>емкость, г/г |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 10 мг/дм <sup>3</sup>  |                               |                             |                             |
| Проба 1                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 4,215                         | 57,85                       | 0,5785                      |
| 1 г навески            | 6,6975                        | 33,025                      | 0,6605                      |
| 0,5 г навески          | 7,1325                        | 28,675                      | 2,8675                      |
| Проба 2                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 4,14                          | 58,6                        | 0,586                       |
| 1 г навески            | 6,12                          | 38,8                        | 0,776                       |
| 0,5 г навески          | 6,75                          | 32,5                        | 3,25                        |
| Проба 3                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 4,29                          | 57,1                        | 0,571                       |
| 1 г навески            | 5,49                          | 45,1                        | 0,902                       |
| 0,5 г навески          | 6,9975                        | 30,025                      | 3,0025                      |
| Исходная<br>глина      |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 6,25                          | 37,5                        | 0,375                       |
| 1 г навески            | 7,54                          | 24,6                        | 0,492                       |
| 0,5 г навески          | 8,33                          | 16,7                        | 1,67                        |
| 100 мг/дм <sup>3</sup> |                               |                             |                             |
| Проба 1                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 9,0525                        | 90,9475                     | 9,09475                     |
| 1 г навески            | 10,6125                       | 89,3875                     | 17,8775                     |
| 0,5 г навески          | 9,6225                        | 90,3775                     | 90,3775                     |
| Проба 2                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 9,69                          | 90,31                       | 9,031                       |
| 1 г навески            | 10,98                         | 89,02                       | 17,804                      |
| 0,5 г навески          | 9,8475                        | 90,1525                     | 90,1525                     |
| Проба 3                |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 9,6                           | 90,4                        | 9,04                        |
| 1 г навески            | 10,905                        | 89,095                      | 17,819                      |
| 0,5 г навески          | 11,3325                       | 88,6675                     | 88,6675                     |
| Исходная<br>глина      |                               |                             |                             |
| 2 г навески            | 15,65                         | 84,35                       | 8,435                       |
| 1 г навески            | 18,32                         | 81,35                       | 16,336                      |
| 0,5 г навески          | 20,42                         | 79,35                       | 79,58                       |

Из данных таблицы 2 видно, что термическая обработка палыгорскитовой глины влияет на ее сорбционную способность, но то, при какой температуре ее обжигали, не имеет большого значения, следовательно, эффективным будет обжиг при температуре в интервале от 350 до 550°C.

### Заключение

На основании полученных в рамках эксперимента данных был сделан вывод о необходимости обжига палыгорскитовой глины. Также исследование показало, что различий статической емкости при термической обработке глины в интервале от от 350 до 550°C не наблюдается.

### Список литературы

1. Сметанин В. И., Стрельников А. К. и Пчелкин В. В. Образование фильтрата на свалках и полигонах ТБО [Журнал]. - Москва : Природообустройство, 2014 г.. - Т. 3.
2. Милютин Наталья Олеговна, Политаева Наталья Анатольевна и Зеленковский Павел Сергеевич Анализ методов очистки фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов [Журнал]. - Санкт-Петербург : Вестник Евразийской науки, 2020 г.. - Т. 12.
3. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 8. С. 36 – 40.
4. Кузин Е. Н., Мискичева З. К., Кручинина Н. Е., Смакотина В. В., Гавва М. А., Азопков С. В. Комплексные титансодержащие коагулянты в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Сб. научных трудов конф. Экологические проблемы промышленных городов. 2021. Саратов. С. 2010-214.
5. Степаненко Е. Е., Поспелова О. А. и Зеленская Т. Г. Исследование химического состава фильтрационных вод полигона твердых бытовых отходов [Журнал]. - Ставрополь : Мониторинг и охрана окружающей среды, 2009 г..
6. Хужжиев М. Я. Материалы и реагенты для приготовления промывочных растворов в нефтехимической отрасли [Журнал]. - Бухара : [б.н.].
7. Бобрышева С. Н. и Журов М. М. Очистка промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов флотационным методом с применением модифицированных глин бентонитового класса [Журнал]. - Гомель : [б.н.].

УДК 628.349.094.3

Горохова М.В., Костылева Е.В. Иванцова Н.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ФОТООКИСЛЕНИЯ И ОЗОНИРОВАНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

**Горохова Мария Вячеславовна** - студентка 2 курса магистратуры кафедры промышленной экологии, e-mail: mariya-gorohovaa@mail.ru;

**Костылева Елена Валерьевна** – кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

**Иванцова Наталья Андреевна** - кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

*В работе проведена оценка эффективности методов фотоокисления и озонирования для обесцвечивания сточной воды линии мойки пленочных материалов процесса вторичной переработки полимеров, прошедшей стадии коагуляционной очистки и отстаивания. Показано, что лучшие результаты достигаются при использовании фотоокислительного метода как по показателю цветности, так и по химическому потреблению кислорода.*

**Ключевые слова:** вторичная переработка пластиковых масс, очистка сточных вод, коагуляция, фотоокисление, озонирование.

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING PHOTOOXIDATION AND OZONATION METHODS TO REDUCE THE COLOR OF WASTEWATER FROM THE PLASTIC RECYCLING PROCESS

Gorokhova M. V., Kostyleva E. V. Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper evaluates the effectiveness of photooxidation and ozonation methods for discoloration of wastewater from the washing line of film materials of the polymer recycling process, the past stage of coagulation purification and sedimentation. It is shown that the best results are achieved when using the photo-oxidative method both in terms of chromaticity and chemical oxygen consumption.*

**Keywords:** recycling of plastics, waste water treatment, coagulation, photocatalytic oxidation, ozonation.

### Введение

Переработка и повторное использование полимерных материалов является актуальной задачей с позиции охраны окружающей среды и энерго – и ресурсосбережения. Одной из стадий процесса вторичной переработки пластмасс является мойка измельченных полимерных отходов, на которой образуется значительное количество сточных вод, содержащих взвешенные и растворенные вещества, в том числе органические примеси, придающие им цветность. Для их очистки обычно используют коагулянты. Однако часто снижение цветности таких вод происходит менее эффективно, чем осаждение взвешенных веществ, и при дозе коагулянта, позволяющей достичь нормативных значений по взвешенным веществам, цветность воды остается высокой, что может быть обусловлено процессами комплексообразования с органическими компонентами сточных вод и наличием окрашенных веществ, которые затруднительно удалить в процессе коагуляции [1]. Повторное использование такой воды в последующих циклах мойки приводит к постоянному увеличению ее цветности.

Известно использование деструктивных методов глубокой очистки, таких как озонирование и

фотоокисление, для удаления органических веществ из сточных вод [2,3].

УФ-облучение является физическим методом обезвреживания воды, основанным на фотохимических реакциях. Различают несколько участков спектра ультрафиолетового излучения, имеющих разное биологическое воздействие. Из всего диапазона участок УФ-С часто называют бактерицидным из-за его высокой обеззараживающей эффективности по отношению к бактериям и вирусам. Максимально эффективным является ультрафиолетовое излучение с длиной волны 254 нм. УФ-обработка воды не приводит к образованию вредных побочных продуктов, даже если доза излучения превышена многократно [4].

Окисляющее действие озона может проявляться в следующих формах: прямое окисление, окисление радикалами (непрямое окисление), озонлиз, катализ. При совместном действии озонлиза и окисления радикалами могут быть удалены коллоидные вещества, токсичные микрозагрязнители, растворенные органические вещества естественного и искусственного происхождения, придающие воде цветность, запах и привкус [5].

Целью данной работы являлась предварительная оценка эффективности методов озонирования и

фотоокисления для снижения цветности сточных вод линии мойки процесса вторичной переработки пластических масс.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на образце сточной воды линии мойки пленочных материалов (полиэтилен высокого давления - ПВД) производства по переработке полимерных отходов (Московская область), прошедшей стадию коагуляции сульфатом алюминия (СА) -  $Al_2(SO_4)_3 \times 18 H_2O$ . Эффективность очистки оценивалась по содержанию взвешенных веществ, показателям цветности и химического потребления кислорода (ХПК). Их определение проводилось по методикам [6, 7, 8].

Содержание взвешенных веществ в осветленной воде уменьшилось на 99 % и составило менее 10 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует нормативным требованиям, при исходном содержании взвешенных веществ 449 мг/дм<sup>3</sup>. Цветность снизилась с 255 градусов по хром-кобальтовой шкале до 110 градусов (57%), ХПК с 253 мгО/дм<sup>3</sup> до 139 мгО/дм<sup>3</sup>.

### Фотоокисление

Исследования по фотоокислению органических примесей сточной воды проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8, очищенный раствор попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы при длине волны 254 нм составляет  $E_{\min} = 0.03$  Вт/см<sup>2</sup>. Объём пробы 250 мл, время контакта раствора с зоной облучения составляло 90 с, что соответствовало расходу 0,1 мл/с.

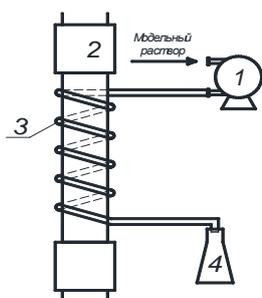


Рисунок 1. Схема лабораторной установки фотоокисления: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник

Результаты исследования представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1. Влияние УФ-облучения на цветность осветленной воды

| Метод очистки        | Градусы цветность |
|----------------------|-------------------|
| УФ-облучение, 1 цикл | 66                |
| УФ-облучение, 2 цикл | 36                |
| УФ-облучение, 3 цикл | 22                |

эффективность очистки, %

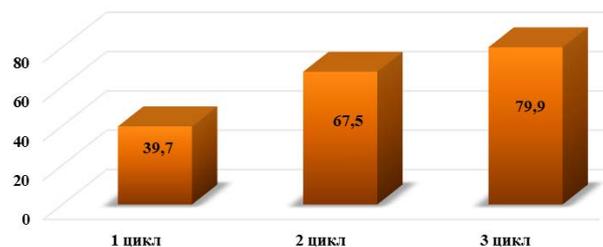


Рисунок 2. Эффективность очистки осветленной воды УФ-облучением

Из представленных данных видно, что достигнута высокая эффективность по показателю цветности за 270 секунд контакта раствора с зоной облучения, что соответствует 3-м циклам пропускания осветленной воды через установку. Содержание органических веществ, придающих водным растворам окраску, можно оценить по показателю цветности. Содержание органических веществ в целом оценивается по показателю ХПК. Данные по изменению ХПК в процессе УФ-облучения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние цикла УФ-облучения на показатель ХПК осветленной воды

| Вид пробы                            | ХПК, мг О/дм <sup>3</sup> |
|--------------------------------------|---------------------------|
| вода после коагуляции $Al_2(SO_4)_3$ | 139                       |
| вода после УФ-облучения, 1 цикл      | 169                       |
| вода после УФ-облучения, 2 цикл      | 125                       |
| вода после УФ-облучения, 3 цикл      | 105                       |

Некоторое увеличение ХПК после 1 цикла облучения при снижении содержания окрашенных соединений (цветности) связано с тем, что в процессе фотоокисления происходит образование новых неокрашенных органических веществ. После второго цикла УФ-облучения ХПК снижается что свидетельствует о том, что содержание окрашенных и неокрашенных органических веществ снижается в целом.

### Озонирование

Исследования по окислительной деструкции сточной воды мойки плёночных материалов объемом 100 мл проводили на лабораторной озонирующей установке XR-ZJ-1GT мощностью 10 Вт, представленной на рис. 3. Производительность установки – 1000 мг/ч. Напряжение сети 220 В (частота 50 Гц). Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2.5 мг О<sub>3</sub> на 1 л воздуха в минуту. Общее время озонирования – 30 мин.

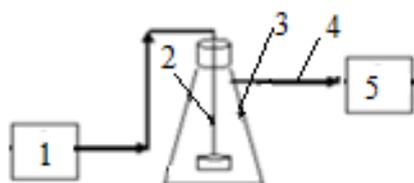


Рисунок 3. Схема лабораторной установки озонирования

1 – генератор озона (XR-ZJ-1GT), 2 – распределитель озона, 3 – реактор, 4 – отвод остаточного озона, 5 – сосуд с гипокритом для разложения озона

Результаты исследования представлены в таблице 3 и на рисунке 4.

Таблица 3. Влияние озонирования на цветность осветленной воды

| Метод очистки          | Градусы цветность |
|------------------------|-------------------|
| Озонирование, 15 минут | 43                |
| Озонирование, 30 минут | 31                |



Рисунок 4. Эффективность очистки осветленной воды озонированием

Эффективность очистки воды по показателю цветности за 15 минут озонирования составила 61 %, за 30 минут - 71,5 %.

Данные по изменению ХПК в процессе озонирования представлены в таблице 4.

Таблица 4. Влияние времени озонирования на ХПК осветленной воды

| Вид пробы                            | ХПК, мг О/дм <sup>3</sup> |
|--------------------------------------|---------------------------|
| вода после коагуляции $Al_2(SO_4)_3$ | 139                       |
| вода после озонирования, 15 минут    | 169                       |
| вода после озонирования, 30 минут    | 159                       |

Как видно из представленных данных ХПК после 15 минут озонирования немного возрастает, а в последующие 15 минут наметилась тенденция к

снижению этого показателя. Дальнейшее увеличение времени озонирования, по всей видимости, может привести к снижению ХПК и цветности осветленной воды.

### Заключение

Показана принципиальная возможность использования методов фотоокисления и озонирования для снижения цветности сточной воды линии мойки пленочных материалов процесса вторичной переработки полимеров, прошедшей стадии коагуляционной очистки и отстаивания. Более высокая эффективность по показателю цветности достигается при использовании метода фотоокисления. Этот метод показал и лучшие результаты по ХПК обработанной воды.

### Список литературы

- Горохова М.В., Байкова М.А., Костылева Е.В. Реагентная очистка сточных вод процесса вторичной переработки пластических масс // Сб. науч. тр. Успехи в химии и химической технологии. – Т. XXV, № 12 (247). – С. 54-56.
- Белов, С. Г. Исследование эффективности применения озона для очистки сточных вод от органических загрязнений различных классов / С. Г. Белов, Г. О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2014. – № 2(86). – С. 72-78.
- Соснина Н. А., Корниенко А. В. Деструкция органических загрязнителей в сточных водах ультрафиолетовым облучением // Актуальные вопросы современной науки. 2008. №4-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/destruktsiya-organicheskikh-zagryazniteley-v-stochnyh-vodah-ultrafioletovym-oblucheniem> (дата обращения: 12.03.2022).
- Грудинкин, А. П. Технологические и технические особенности метода обеззараживания воды ультрафиолетом / А. П. Грудинкин, В. М. Пискарева // Сантехника. – 2016. – Т. 5. – № -5. – С. 52-57.
- Озонирование воды. Орлов В. А. М.: Стройиздат, Москва, 1984. — 88 с.
- ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 с поправкой на 2019 год. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину.
- ГОСТ 31868-2012 Вода. Методы определения цветности.
- ПНД Ф 14.1:2:3.100-97. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

УДК 57.083.12

Бушева А.В., Хажиева Г.Р., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ БИОДЕСТРУКТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЧВЕННЫХ СРЕД

Бушева Ангелина Вячеславовна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии; angel31.2000@yandex.ru

Хажиева Гульнара Руслановна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии

Мурзина Екатерина Дмитриевна, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии; katrin840@mail.ru

Шулаев Сергей Валерьевич, аспирант 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Биодеградация пластиковых отходов является одним из перспективных направлений в настоящее время. В данной работе методом накопительных культур из почвенных сред были получены микроорганизмы, способные к биодеструкции полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** микроорганизмы, биоразложение пластика, почва, биодеструкция

## ISOLATION OF SUPPOSED BIODESTRUCTORS OF POLYMER MATERIALS FROM SOIL MEDIA

Busheva Angelina Vyacheslavovna, Khazhieva Gulnara Ruslanovna, Murzina Ekaterina Dmitrievna, Shulaev Sergey Valeryevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Biodegradation of plastic waste is one of the promising areas at present. In this work, communities of microorganisms potentially capable of biodegradation of polymer materials were obtained from soil media by the method of accumulative cultures.*

**Keywords:** microorganisms, plastic biodegradation, soil, biodestruction

О пластиковом загрязнении планеты сегодня знает практически каждый. Дешевый, легкий, удобный пластик используют во всех сферах жизни. Но по мере роста спроса на данные товары, растет и накопление не разлагаемого мусора. Огромные свалки пластиковых отходов на улицах городов, в реках, прибрежных водах и океанах негативно воздействуют на местную флору и фауну, отрицательно сказываются на здоровье людей. По данным Greenpeace России, в 2019 году участники народных проверок собрали, посчитали и рассортировали по категориям 229123 фрагмента мусора. Оказалось, что 68,1 % из них занимает пластик, а 96,2 % из собранных пластиковых фрагментов — это части одноразовых вещей и упаковки [1].

В настоящее время применяют три метода утилизации пластикового мусора: захоронение, сжигание и рециркуляция. Каждый из методов обладает как преимуществами, так и недостатками, среди которых стоит отметить выделение вторичных загрязнителей и дороговизну процесса (при переработке).

Экологически чистым и безопасным методом можно считать биодеградацию пластиковых отходов — то есть его разложение микроорганизмами. До некоторого времени считалось, что в природе не существует грибов и бактерий, способных использовать пластик в качестве источника питания, однако в 2016 году группа японских ученых развеяла этот миф. Была выделена новая бактерия *Ideonella sakaiensis 201-F6*, которая способна использовать PET в качестве основного источника углерода [2].

Действие её ферментов уникально в животном мире, а значит, данный вид микроорганизма мог сформироваться недавно ввиду быстрого приспособления к изменениям окружающей среды. Но PET не единственный пластик, поступающий в окружающую среду в огромных количествах. Ввиду этих данных было сделано предположение, что в природных средах появляются микроорганизмы, способные разлагать различные виды пластиковых отходов.

Для подтверждения данной теории были отобраны образцы пластиковых упаковочных материалов, контактировавшие с почвенной средой продолжительное время:

1. Полиэтиленовый пакет
2. Подложка для конфет из полипропилена

Для смыва культур с пластиковых материалов образцы были перенесены в колбы со стерильной водопроводной водой и оставлены на 12 часов на горизонтальном шейкере при 150 об/мин. Через 12 часов из каждой колбы были отобраны пробы (по 10 мл) и перенесены на жидкие среды LB следующего состава, г/л: глюкоза 20, дрожжевой экстракт 5, пептон 10, NaCl 2.

Методом накопительных культур на жидких средах того же состава были получены сообщества микроорганизмов, предположительно биодеградирующие пластиковые материалы. Выделение чистых культур проводили методом истощающего штриха на чашках Петри с твердой агаризованной питательной средой LB. С полученных чашек было снято 13 отдельных

колоний. Для дальнейшего эксперимента было отобрано 3 культуры (рисунок 1). Морфологические признаки колоний представлены в таблице 1. Чистоту культур контролировали путем микрофотоирования фиксированных окрашенных препаратов (Рисунок 2).



Рисунок 1. Чистые культуры, выделенные с образца «Пластиковый пакет».

Таблица 1. Морфологические признаки колоний.

| Название                | Размер   | Форма    | Цвет                               | Поверхность | Опт.св-ва                 | Профиль   | Край      | Структура  |
|-------------------------|----------|----------|------------------------------------|-------------|---------------------------|-----------|-----------|------------|
| 1.Пластиковый пакет (А) | Точечная | Округлая | Молочный                           | Складчатая  | Непрозрачная, матовая     | Бугристый | Волнистый | Струйчатая |
| 1.Пластиковый пакет (Б) | Точечная | Округлая | Бледно-молочный                    | Гладкая     | Полупрозрачная, блестящая | Выпуклый  | Гладкий   | Однородная |
| 1.Пластиковый пакет (В) | Точечная | Округлая | Бледно-коричневый, среда потемнела | Гладкая     | Прозрачная, блестящая     | Плоский   | Гладкий   | Однородная |

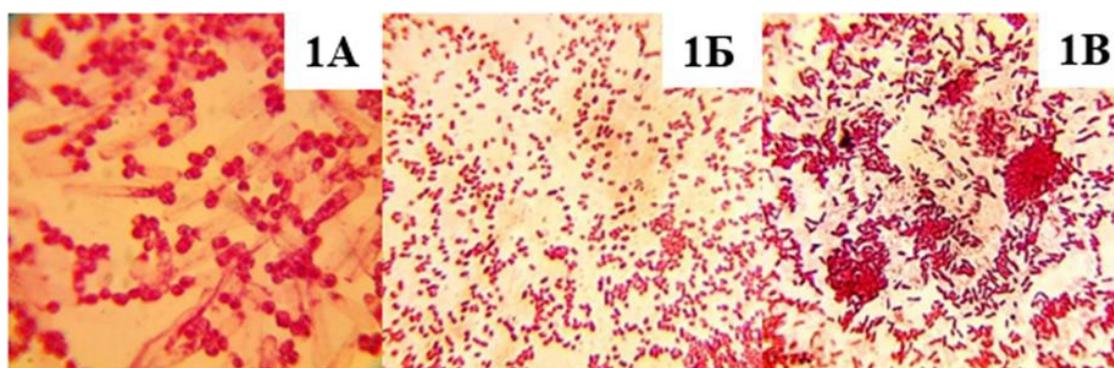


Рисунок 2. Микрофотоирование изолятов 1А, 1Б, 1В

Полученный инокулят чистых культур в объеме 10 мл переносили на жидкие минеральные среды следующего состава, г/л:  $KH_2PO_4$  0,7,  $K_2HPO_4$  0,7,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0,7,  $NH_4NO_3$  1,  $NaCl$  0,005,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0,002,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0,002,  $MnSO_4 \cdot H_2O$  0,001. В качестве единственного источника углерода в колбы добавляли одинаковой массы (0,5 г) гранулированный пластик разных видов: ABS, PC, PA6, PBT, LDPE, HDPE, PET, PP, PVC. Рост культур определяли по оптической плотности среды. Данные представлены на графиках (рисунок 3, 4, 5).

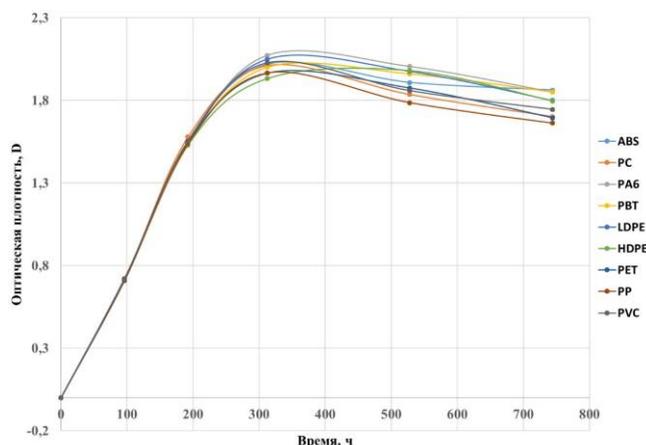


Рисунок 3. Изменение оптической плотности культуры 1А

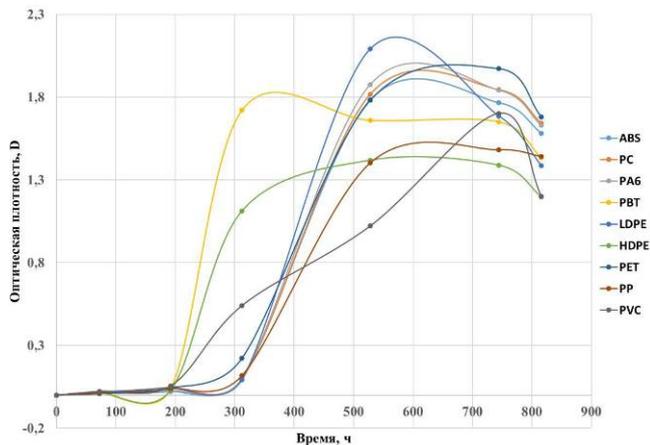


Рисунок 4. Изменение оптической плотности культуры 1Б

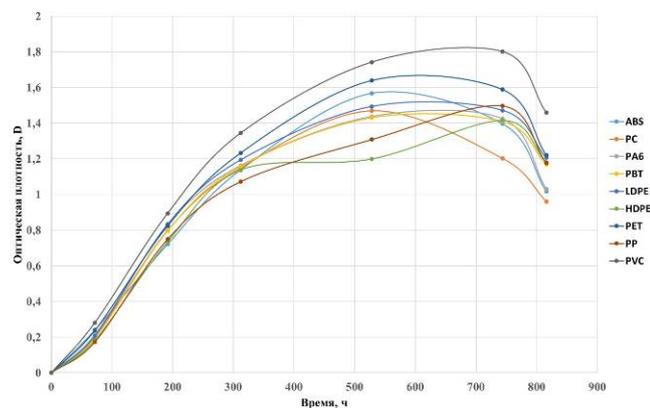


Рисунок 5. Изменение оптической плотности культуры 1В

По данным изменения оптической плотности видно, что происходит рост культур: в номерах 1А, 1В прослеживается равномерный рост по всем видам полимеров, а в номере 1Б имеются различия во времени достижения максимума роста культуры. Спустя месяц проведения эксперимента измерялось

конечное значение масс пластмассовых гранул (рисунок 6).

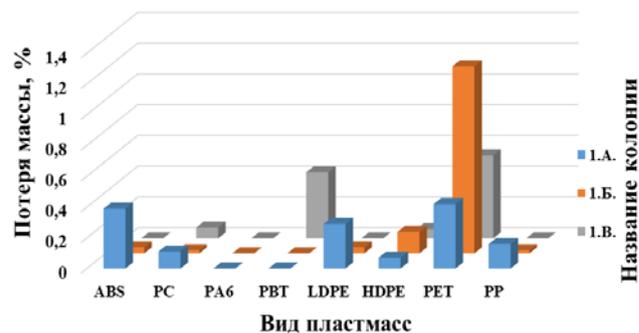


Рисунок 6. Диаграмма потери массы пластмасс для колоний 1А, 1Б, 1В

По полученным данным о потерях масс можно сделать выводы, что лучше всего потребляют:

- Культура 1А: PET, ABS, LDPE, PP, PC, HDPE
- Культура 1Б: PET, HDPE
- Культура 1В: PET, PBT, PC, HDPE

В настоящий момент проводятся дальнейшие исследования полученных культур.

#### Список литературы.

1. Отчёт Greenpeace о пластиковом загрязнении берегов водных объектов в России [Электронный ресурс] // Российское отделение Greenpeace URL: <https://greenpeace.ru/>
2. Shosuke Yoshida, Kazumi Hiraga, Toshihiko Takehana, Ikuo Taniguchi. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate) // American Association for the Advancement of Science. - 2016. – Vol. 351, № 6278. – P.1196-1199.

УДК 57.083.12

Хажиева Г.Р., Бушева А.В., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ВОДНОЙ МИКРОФЛОРЫ Р. БРАТОВКА, НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Хажиева Гульнара Руслановна - студентка 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии.  
Бушева Ангелина Вячеславовна - студентка 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии.  
Мурзина Екатерина Дмитриевна - кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; katrin840@mail.ru.

Шулаев Сергей Валерьевич - аспирант 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассматривается выделение микроорганизмов методом накопительных культур из водных сред. Были получены бактерии, предположительно способные к биодеструкции полимерных материалов, таких как акрилонитрил бутадиен стирол, поликарбонат, полиамид, полибутилентерефталат, полиэтилен высокого и низкого давления, полиэтилентерефталат, полипропилен, поливинилхлорид.*

*Ключевые слова: микроорганизмы, биоразложение пластика, биодеструкция, водные среды, полимерные материалы.*

## RESEARCH OF DESTRUCTIVE IMPACT OF MICROORGANISMS EXTRACTED FROM THE WATER MICROFLORA OF THE BRATOVKA RIVER ON POLYMERIC MATERIALS

Khazhieva G.R., Busheva A.V., Murzina E.D., Shulaev S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article deals with the isolation of microorganisms by the method of accumulative cultures from aqueous media. Bacteria were obtained, presumably capable of biodegradation of polymer materials such as acrylonitrile butadiene styrene, polycarbonate, polyamide, polybutylene terephthalate, high and low pressure polyethylene, polyethylene terephthalate, polypropylene, polyvinyl chloride.*

*Key words: microorganisms, plastic biodegradation, biodestruction, water environments, polymeric materials.*

Вследствие ухудшения нынешней экологической обстановки за счет урбанизации, развития промышленного производства, повышения численности населения, увеличивается и количество отходов от потребляемой продукции. Достаточная доля этих отходов утилизируется и перерабатывается. Однако, совсем другая ситуация происходит с полимерными материалами. С каждым годом повышается спрос на пластиковые изделия, ведь они просты в изготовлении, удобны в применении и доступны. Однако, человечество столкнулось с тем, что не справляется с утилизацией пластика, производимого в таких масштабах.

Пластик составляет примерно 10% от всех бытовых отходов, основная часть которых выбрасывается на свалку. Однако около 60–80 % отработанного пластика обнаруживается на пляжах и в океане. В Южной Калифорнии был проведен эксперимент: за 3 дня на прибрежной территории было собрано 2,3 миллиарда фрагментов пластиковых материалов, которые весили 30,5 т. Большинство из них составили одноразовые изделия из пенопластов (71%), готовые гранулы (10%), встречались цельные изделия (1%) и различные пластиковые обломки размером до 4,75 мм (14%). [1] Многие ученые ищут пути решения «пластиковой катастрофы», и считают, что самым безопасным, а главное экологичным методом, можно считать

биодеструкцию полимерных отходов – химическое расщепление, вызываемое биохимическими реакциями, катализируемыми ферментами, которые синтезируют микроорганизмы [2].

Микроорганизмы достаточно быстро приспосабливаются к изменениям окружающей среды, и это доказали японские ученые в 2016 году. Исследуя почву рядом с заводом по переработке пластиковых бутылок, была выведена грамтрицательная бактерия *Ideonella sakaiensis*, способная использовать ПЭТ-продукты в качестве основного источника питания [3].

Немецкие ученые в 2007 году, проведя множество исследований, выяснили, что нитчатые грибы *Fusarium oxysporum* и *Fusarium solani* способны расти на минеральной среде, которая содержит нити ПЭТ (полиэтилентерефталата). В особенности ПЭТ показал значительный рост гидрофильности при обработки его ферментом из *F. oxysporum* [4].

Биологами из Кембриджа было обнаружено, что личинки восковой моли *Galleria mellonella* могут разлагать полиэтилен. В лабораторных условиях они выяснили, что 100 гусениц восковой моли за 12 часов могут уничтожить 92 мг полиэтилена. При расщеплении пластика выделения личинок содержали не микропластик, а этиленгликоль. Это дает основание предположить, что личинки содержат

определенный фермент, способный расщеплять сложные полимерные структуры [5].

Основываясь на данных, что со временем в природных средах появляются микроорганизмы, способные разлагать различные виды пластика, в данной работе были проведены исследования по выделению из водных объектов микроорганизмов, потенциально способных разлагать полимерные материалы.

В качестве образцов были взяты кусочки пластикового пакета, пролежавшего длительное время в реке Братовка. Полученные образцы переносили в колбы со стерильной водопроводной водой и оставляли на 12 часов на горизонтальном шейкере при 25°C при 150 об/мин. Затем из каждой

колбы были отобраны пробы (по 10 мл) и перенесены на жидкие питательные среды LB следующего состава, г/л: глюкоза 20, дрожжевой экстракт 5, пептон 10, NaCl 2.

Методом накопительных культур на жидких средах того же состава были получены сообщества микроорганизмов, предположительно разлагающие пластиковые материалы. Выделение чистых культур проводили методом истощающего штриха на чашках Петри с твердой агаризованной питательной средой LB. В таблице 1 представлены морфологические признаки изолятов.

Оценку чистоты отобранных культур проводили методом микропирования фиксированных окрашенных препаратов (рисунок 1).

Таблица 1. Морфологические признаки отдельных колоний, полученных при разделении исходного сообщества

| Название                | Размер   | Форма   | Цвет                     | Поверхность                | Опт. св-ва              | Профиль     | Край    | Структура  |
|-------------------------|----------|---------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------|---------|------------|
| 5.Пластиковый пакет (А) | Точечная | Круглая | Бледно-коричневый        | С концентрическими кругами | Непрозрачная, матовая   | Каплевидный | Гладкий | Однородная |
| 5.Пластиковый пакет (Г) | Точечная | Круглая | Коричневый, среда темная | Гладкая                    | Непрозрачная, блестящая | Плоский     | Гладкий | Однородная |
| 5.Пластиковый пакет (Д) | Точечная | Круглая | Бежевый                  | Гладкая                    | Непрозрачная, блестящая | Плоский     | Гладкий | Однородная |

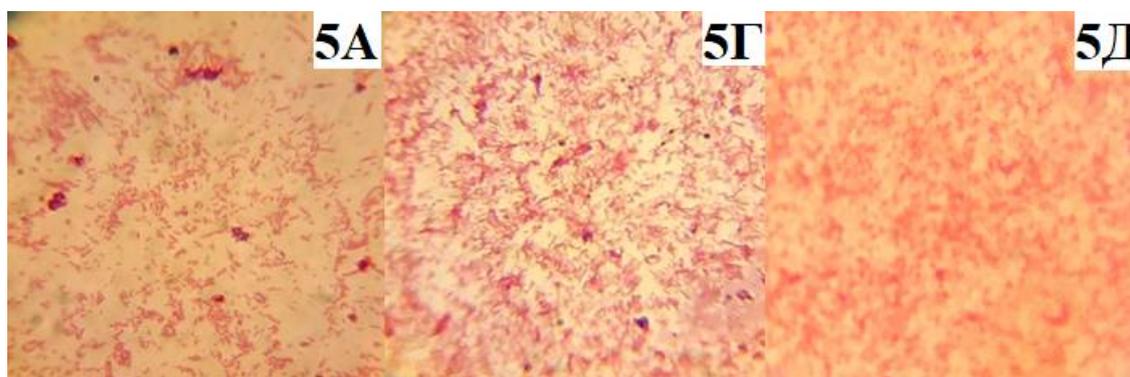


Рисунок 1. Фотографии фиксированных окрашенных препаратов отобранных микроорганизмов.

Для дальнейшей работы были отобраны три штамма микроорганизмов (рисунок 2).

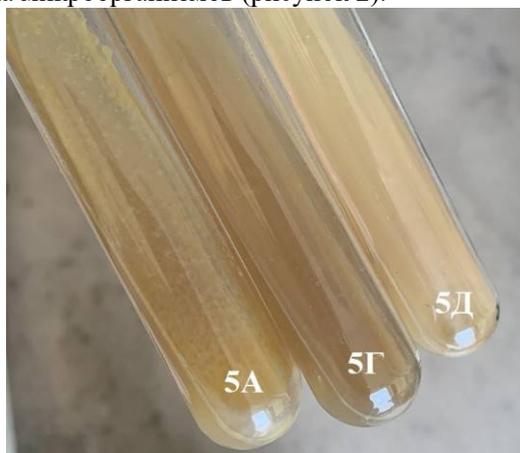


Рисунок 2. Чистые культуры под номерами 5А, 5Г, 5Д

Инокулят отобранных чистых культур, полученный на среде LB, объемом 10 мл был перенесен на жидкие среды LCFBM следующего состава, г/л:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,7,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0,7,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,7,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1, NaCl 0,005,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,002,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,002,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,001. В качестве единственного источника углерода в каждую колбу помещали 9 различных видов пластика (массой 0,5 г): ABS (акрилонитрил бутадиен стирол), PC (поликарбонат), PA-6 (полиамид), PBT (полибутилтерефталат), LDPE (полиэтилен низкого давления), HDPE (полиэтилен высокого давления), PET (полиэтилтерефталат), PP (полипропилен), PVC (поливинилхлорид). В течение 26 суток измерялась оптическая плотность среды с микроорганизмами, в качестве контроля использовали LCFBM среду. Были получены зависимости оптической плотности сред с каждым

видом пластика от времени пребывания в них микроорганизмов (рисунки 3,4,5).

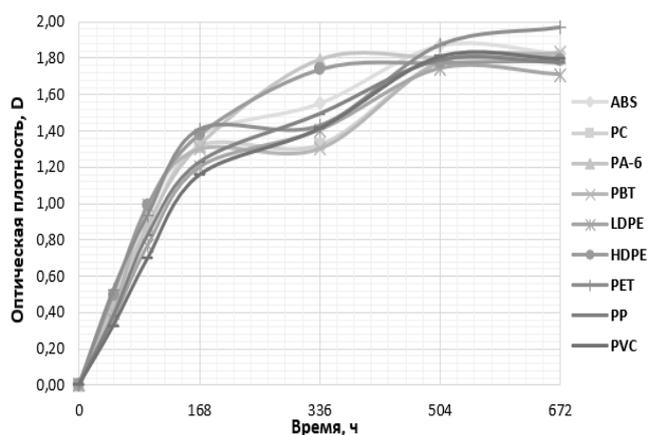


Рисунок 3. Изменение оптической плотности среды с культурой 5А от времени

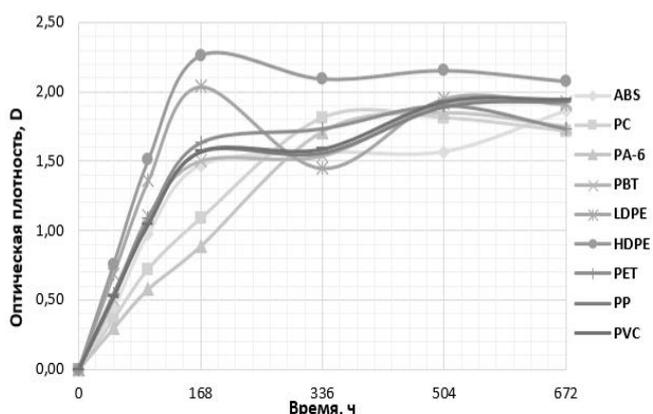


Рисунок 4. Изменение оптической плотности среды с культурой 5Г от времени

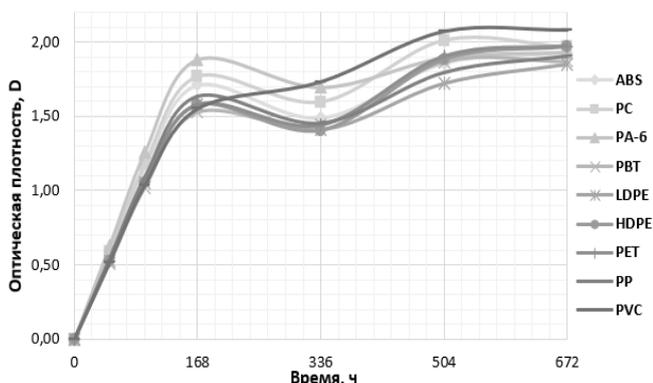


Рисунок 5. Изменение оптической плотности среды с культурой 5Д от времени

Было определено, что отобранные культуры хорошо растут на минеральных средах с пластиком. На 168 часу культуры 5Г и 5Д выходили в стационарное состояние, но оптическая плотность

культуры 5А продолжала увеличиваться и вышла на стационар только на 672 час.

Спустя 26 суток все виды пластика доставали из колб, промывали, высушивали и измерили их массу. На рисунке 6 показаны потери массы пластиков при росте на них выделенных изолятов.

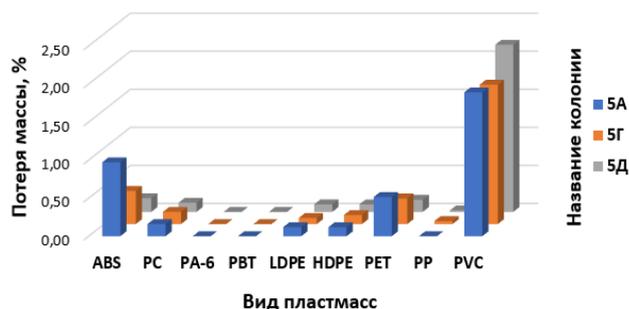


Рисунок 6. Зависимость съеденной микроорганизмами массы пластика от его вида

Проведя эксперимент, было определено, что микроорганизмы достаточно быстро оказывают деструктивное действие на пластиковые материалы, в особенности на акрилонитрил бутадиен стирол (ABS), полиэтилентерефталат (PET) и на поливинилхлорид (PVC).

В настоящий момент проводятся дальнейшие исследования полученных культур, а также определение лучших условий для их роста.

#### Список литературы

1. Агуадо, Д.П. Серрано, Г.Сан-Мигель, 2007 г. Европейские тенденции в переработке пластмассовых отходов, Журнал Global NEST, 9–10, стр. 12–19.
2. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда //Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2. – С. 57–64.
3. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y., Toyohara K., Miyamoto K., Kimura Y & Oda K (2016) Bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate). Science 351, 1196–1199.
4. Nimchua, T. Comparison of the hydrolysis of polyethylene terephthalate fibers by a hydrolase from *Fusariumoxysporum*LCH I and *Fusariumsolani* f. sp. pisi. / T. Nimchua, H. Punnapayak, W. Zimmermann // Biotechnology Journal. – 2007. – № 2. – P. 361–364.
5. Bombelli, P. Polyethylene biodegradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella* / P. Bombelli, C.J. Howe, F. Bertocchini // Current biology. – 2017. – Vol. 27, № 8. – P. 6076–6084.

УДК 579.66: 691.5

Строев Е.П., Калёнов С.В., Абурджания В.З., Градова Н.Б., Сивков С.П.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОРМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ В СОСТАВЕ ДОБАВКИ К БИОБЕТОНУ

Строев Егор Петрович – магистрант 2 курса кафедры биотехнологии;

Калёнов Сергей Владимирович – доктор технических наук, доцент кафедры биотехнологии, wsezart@mail.ru;

Абурджания Важа Зазаевич – магистрант 1 курса кафедры биотехнологии Первого МГМУ им. И.М. Сеченова;

Градова Нина Борисовна – доктор биологических наук, профессор кафедры биотехнологии;

Сивков Сергей Павлович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии

композиционных и вяжущих материалов;

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Россия, Москва, 119992, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

В работе исследованы биодобавки к бетону на основе иммобилизованных бактерий *Bacillus licheniformis*. Варианты высушивания и состояние микроорганизмов при иммобилизации влияют на их функциональную активность в составе биопрепарата. Внесение в цементную смесь биопрепаратов с лиофильно высушенными иммобилизованными на диатомите спорами и клетками существенно улучшают прочностные характеристики цементного камня.

*Ключевые слова:* микроорганизмы, биобетон, биоминерализация.

### RESEARCH OF BACTERIAL FORMS FOR FUNCTIONAL ACTIVITY IN THE COMPOSITION OF ADDITIVE TO BIOCONCRETE

Stroev E.P.<sup>1</sup>, Kalenov S.V.<sup>1</sup>, Aburdzhaniya V.Z.<sup>2</sup>, Gradova N.B.<sup>1</sup>, Sivkov S.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. I Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup> The State Education Institution of Higher Professional Training The First Sechenov Moscow State Medical University under Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia

*In this paper, biological additives to concrete based on immobilized bacteria Bacillus licheniformis were studied. Drying options and the state of microorganisms during immobilization affect their functional activity in the preparation. The introduction of biopreparations with freeze-dried spores and cells immobilized on diatomite into the cement mixture significantly improves the strength characteristics of the cement stone.*

*Keywords:* microorganisms, bioconcrete, biomineralization.

#### Введение

В настоящее время идея рационального природопользования становится всё более актуальной, т.к. увеличение потребления ресурсов планеты человечеством приводит к множеству экологических кризисов, изменению климата. Снижение потребления материалов и увеличение срока службы изделий, при производстве которых выбрасывается большое количество парниковых газов, становятся безусловными приоритетами в хозяйственной деятельности. Существенный вклад в глобальные техногенные выбросы парниковых газов по всему миру вносит производство и применение бетона. Производство цемента, основного компонента бетона, приводит к образованию 5% антропогенного углекислого газа [1].

Отказаться от применения бетона невозможно, так как это самый востребованный строительный материал в мире, который широко применяется в различных сооружениях, благодаря своей низкой стоимости и гибкости свойств в зависимости от применяемых добавок. Конструкции из бетона могут быть отлиты в самых разных формах и размерах, исходя из решения требуемых задач в строительстве тех или иных зданий и объектов инфраструктуры. Ожидается, что к 2050 году мировое потребление бетона вырастет до 3,7–4,4

миллиарда тонн, поскольку рост строительной отрасли ежегодно увеличивается на 0,8–1,2% [2]. Необходимость разработки новых технологий увеличения срока эксплуатации бетонных конструкций признается во всем мире. Дополнительным благоприятным эффектом для окружающей среды от внедрения новых технологий будет уменьшение разработок новых карьеров по добыче гравия, известняка и др.

Срок службы бетонных конструкций можно существенно продлить, заделывая появляющиеся в ней со временем трещины, образование которых приводит к тому, что начинается общее растрескивание конструкции. В дальнейшем нарушается герметичность, из-за чего внутрь может попасть вода и начаться коррозия металлической арматуры. Этого можно избежать, если использовать бетон с добавлением в него микроорганизмов, которые со временем смогут “лечить” трещины, образующиеся в бетонных конструкциях во время эксплуатации.

Также микроорганизмы способны улучшить свойства бетона ещё на стадии застывания из-за ускорения процесса затвердевания цементного теста, повышения интенсивности образования кристаллов кальцита и арагонита, уменьшения доли воздушных полостей, которые замещаются минералами [3].

Поиск микроорганизмов, которые способны осаждают  $\text{CaCO}_3$ , выживать и размножаться при щелочном pH бетона, а также образовывать устойчивые в неблагоприятной среде споры, является ключевой задачей в получении биобетона. Таким критериям соответствуют спорообразующие бактерии рода *Bacillus*, которые могут выживать при высоком pH, обладать высокой уреазной активностью, способностью к биоминерализации [4–5].

Бетон, обладающий такими характеристиками, применим в сооружениях, где трудно проводить регулярный осмотр состояния бетонных конструкций, а также там, где ремонт новообразовавшихся трещин очень сложен или практически невозможен. Это, например, подземные туннели, дамбы и прочие водные сооружения, мосты и путепроводы, высотные здания, которые требуют большого количества высококачественного бетона. В этих случаях применение бетона с улучшенными прочностными характеристиками, большей долговечностью, возможностью самовосстановления может быть экономически целесообразно [6].

#### Экспериментальная часть

В ходе исследования были выделены микроорганизмы с высокой уреазной активностью. Выделение проводили на среде Кристенсена следующего состава, г/л:  $\text{NaCl}$  – 5, мочевины – 20,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,2, глюкоза – 1, пептон – 2, pH 6,6–6,8; дистиллированная вода. Для получения индикаторной среды (оценка уреазной активности) добавляли водный раствор фенолового красного до конечной концентрации 0,012 г/л.

Объектами исследования являлись бактерии *Bacillus licheniformis*, выделенные из озера Аликес (Греция) (B11) и Поморийского озера (Болгария) (B12).

Дальнейшее исследование было нацелено на приготовление функциональной добавки к бетону. В предыдущих работах было отмечено, что разные бактериальные формы, используемые в биодобавке, по-разному влияют на характеристики итогового цементного теста. Отмечалось, что препараты из клеток микроорганизмов, только начинающих спорообразование, могут значительно повышать качество цемента по сравнению с препаратом из спор. В практике удобны иммобилизованные формы биопрепаратов. Иммобилизованные формы перспективны благодаря повышению сохранности клеток/спор и удобства транспортировки препарата. В настоящем исследовании для иммобилизации использовали диатомит, который обладает хорошим средством с бетоном и высокой степенью сорбции бактериальных клеток.

Биомассу *Bacillus licheniformis* для приготовления функциональной добавки выращивали глубинно в колбах объемом 250 мл на орбитальном шейкере Unimax 2010 (Heidolph, Германия) при 180 об/мин и 150 мл заполнении при температуре 30°C на питательной среде следующего

состава, г/л: Среда Дика модифицированная: пептон – 3,  $\text{NaHCO}_3$  – 2,12, мочевины – 10,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,2, глюкоза – 1, pH 7,5, дистиллированная вода.

Полученную биомассу микроорганизмов иммобилизовали на диатомите производства ООО "Диатомовый комбинат" для получения необходимой концентрации клеток в препарате: в концентрированную суспензию клеток/спор на основе культуральной жидкости вносили диатомит и тщательно перемешивали, споры и клетки эффективно адсорбировались на диатомите.

Полученные иммобилизованные препараты высушили разными способами: часть их высушивали при 37 °C в слое толщиной 3-5 мм в течение 12-18 часов, а часть высушили лиофильно. Лиофильная сушка образцов была проведена на установке CoolSafe 55-4 (ScanVak, Дания). Образцы предварительно замораживали в течение 12 часов при температуре -70 °C, после чего система вакуумировалась (30 Па). При сушке использовали следующие режимы подогрева полки: 12 часов полки не подогревали; 6 часов температура полки поддерживалась на уровне 5 °C; 6 часов – 10 °C; 6 часов – 15 °C.

В экспериментах использовали иммобилизованные препараты со спорами и клетками на стадии спорообразования бактерий *Bacillus licheniformis* (B11 и B12) с начальными концентрациями микроорганизмов  $10^7$  и  $10^8$  КОЕ/г биопрепарата, высушенные в тонком слое и лиофильно.

В дальнейшем полученный диатомит с иммобилизованными микроорганизмами смешивали с цементом в соотношении 5 грамм диатомита на 95 грамм портландцемента. Материалом для формования цементных образцов служил портландцемент типа ЦЕМ | 42,5Н ГОСТ 31108-2016 производства ООО «Холсим» (Россия). Полученную смесь смешивали со средой Дика для получения цементного теста. Полученным цементным тестом заполнили подготовленные, покрытые вазелиновым маслом, силиконовые формы. После этого готовые формы были помещены во влажные эксикаторы. Через сутки, при полном затвердевании цементного теста балки размером 1×1×3 см при водоцементном соотношении (В/Ц) 0,35 удалили из силиконовых форм.

Твердение образцов проводили в воздушно-влажностных условиях (22±2 °C и 100% относительной влажности), испытания проводили на 3 и 7 сутки.

Для определения предела прочности при изгибе отбирали 3 образца-балочек. Испытания проводили на прессе гидравлическом ПГ-0,5. Определение предела прочности при сжатии производят на половинках балочек, полученных после испытания на изгиб. Испытания на сжатие проводили на гидравлическом ручном прессе П-5.

Результаты прочностных испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Определение прочности на изгиб и сжатие образцов

| Форма препарата, микроорганизмы         | Срок 3 суток |          | 7 суток   |          |
|---|--------------|----------|-----------|----------|
|   | Ризг, МПа    | Рсж, МПа | Ризг, МПа | Рсж, МПа |
| Споры В/1, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г        | 7,7          | 44,2     | 9,2       | 53,1     |
| Лиоф. споры В/1, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г  | 7,6          | 44,6     | 8,8       | 50,7     |
| Споры В/1, 10 <sup>8</sup> КОЕ/г        | 8,5          | 45,1     | 9,4       | 54,4     |
| Клетки В/1, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г       | 7,6          | 43,4     | 10,1      | 53       |
| Лиоф. клетки В/1, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г | 7,4          | 43,3     | 9,4       | 53,3     |
| Клетки В/1 10 <sup>8</sup> КОЕ/г        | 8,7          | 44,9     | 9,8       | 55       |
| Споры, В/2, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г       | 7,6          | 43       | 9,2       | 52,9     |
| Лиоф. споры В/2, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г  | 7,5          | 43,2     | 10,7      | 56,2     |
| Споры В/2, 10 <sup>8</sup> КОЕ/г        | 8,3          | 45,1     | 9,7       | 54       |
| Клетки В/2, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г       | 7,8          | 43,6     | 9,2       | 54       |
| Лиоф. клетки В/2, 10 <sup>7</sup> КОЕ/г | 7,8          | 43,8     | 9,1       | 57,5     |
| Клетки В/2, 10 <sup>8</sup> КОЕ/г       | 8,4          | 45,5     | 9,2       | 54,9     |
| Среда Дика                              | 5,3          | 30,2     | 7,1       | 37,4     |
| Диатомит, среда Дика                    | 5,9          | 32       | 6,8       | 33,3     |

В целом, образцы цементного камня с биопрепаратами на основе *Bacillus licheniformis* В/2 на седьмые сутки затвердевания обладали несколько лучшими прочностными характеристиками. Образцы с лиофильно высушенными биопрепаратами на основе иммобилизованных спор и клеток *Bacillus licheniformis* В/2 показали наилучшие характеристики при испытании на сжатие. В составе цементного камня на седьмые сутки прямыми микроскопическими наблюдениями обнаружены делящиеся бактериальные клетки.

#### Заключение

В экспериментах показан потенциал использования добавления биопрепарата на основе бактерий *Bacillus licheniformis* в цементную смесь на стадии затворения. Экспериментальные данные показали, что применение иммобилизованных на диатомите микроорганизмов увеличивало прочность цементного камня в среднем на 33% на изгиб и на 39% на сжатие по сравнению с контролем за семь суток затвердевания. Увеличение концентрации спор/клеток в биопрепарате с 10<sup>7</sup> до 10<sup>8</sup> КОЕ/г не приводило к существенному повышению прочностных качеств цементного камня.

*Авторы выражают благодарность кафедре биотехнологии и кафедре химической технологии и вяжущих материалов за предоставленные материалы для исследований.*

#### Список литературы:

- Hodáková D. et al. Effect of global warming on the rehabilitation's method of cement concrete pavements //International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2018. – Т. 18. – №. 4.2. – С. 419-426.
- Kaliyavaradhan S. K., Ling T. C., Mo K. H. Valorization of waste powders from cement-concrete life cycle: A pathway to circular future //Journal of Cleaner Production. – 2020. – Т. 268. – С. 122358.
- Mistri A. et al. Environmental implications of the use of bio-cement treated recycled aggregate in concrete //Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – Т. 167. – С. 105436.
- Siriwanna D., Poprom P., Kraivisitkul N. Influence of calcium chloride and urea in self-healing concrete using *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* and *Bacillus licheniformis*. – 2018.
- Rautray S. S., Mohanty B. N., Das M. R. Performance of self-compacting geopolymer concrete using *Bacillus Licheniformis* //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 26. – С. 2817-2824.
- Muras A. et al. Biotechnological applications of *Bacillus licheniformis* //Critical Reviews in Biotechnology. – 2021. – Т. 41. – №. 4. – С. 609-627.

УДК 663.127

Раков Н.О., Игнашкова Д.А., Сергеев Е.Е., Авшалумов А.С., Суясов Н.А.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ

**Раков Никита Олегович**, студент 2 курса магистратуры факультета Биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: [nikitarakovv@yandex.ru](mailto:nikitarakovv@yandex.ru);

**Игнашкова Дарья Александровна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

**Сергеев Егор Евгеньевич** студент 4 курса бакалавриата факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

**Авшалумов Александр Сергеевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

**Суясов Николай Александрович**, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В данной работе представлены результаты исследования жиросодержащих отходов и их влияние на дрожжевые культуры рода *Yarrowia lipolytica*. Были проведены анализы физико-химических свойств жиросодержащих отходов. Дрожжевые культуры были выделены методом глубинного культивирования.*

**Ключевые слова:** жиросодержащие отходы, дрожжевая культура.

## THE USE OF FAT-CONTAINING EFFLUENTS FOR THE CULTIVATION OF FODDER YEAST

Rakov N.O., Ignashkova D.A., Sergeev E.E., Avshalumov A.S., Suyasov N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This article presents the results of a study of fat-containing waste and their effect on yeast cultures of the genus *Yarrowia lipolytica*. The physicochemical properties of fat-containing waste were analyzed. Yeast cultures were isolated by deep cultivation.*

**Keywords:** fat-containing waste, yeast culture.

Пищевая промышленность с каждым годом набирает объемы производства. Причиной этого является увеличение спроса на продукты питания [1]. В связи этим растет и количество производимых отходов [2]. Большую часть всех отходов производства составляют жиросодержащие отходы. Среди отходов, производимых предприятиями мясоперерабатывающего комплекса, наибольшим содержанием жиров отличаются шкура, уши, хвосты.

На сегодняшний день существует проблема нехватки технологий и способов переработки жиросодержащих отходов на производствах мясопереработки. Эта проблема имеет как экологический, так и экономический характер. С точки зрения экологии жиросодержащие отходы являются сильным контаминантом в биоценозе окружающей природы. С точки зрения экономики жиросодержащие отходы требуют больших затрат на их утилизацию, а также влекут за собой потери полезных компонентов от переработки исходного сырья. Эти аспекты дают основания для рассмотрения доступных технологий по комплексному решению поставленных задач. Важно отметить, что переработка подобных отходов особо перспективна, поскольку жиры по своему

химическому составу многокомпонентны и являются хорошим сырьём для культивирования различных микроорганизмов. На данный момент существуют физические, химические и микробиологические способы переработки жиросодержащих отходов. Несмотря на то, что эти методы имеют ряд преимуществ (например, неизменность химического состава в случае физической переработки), они несут большие экономические затраты, а также не подразумевают получения целевого продукта в результате переработки.

Из предложенных на данный момент, оптимальным является биотехнологический способ переработки жиросодержащих отходов. Преимущество данного способа заключается в том, что технология подразумевает получение коммерчески выгодного целевого продукта.

Анализ литературы показывает, что при проведении процесса очистки жировых отходов эффективнее всего справляются дрожжи рода *Yarrowia*. Штамм *Yarrowia lipolytica* показывает наивысшую липолитическую активность по сравнению с другими продуцентами липаз [3]. Таблица 1.

Таблица 1. Характеристики микроорганизмов – продуцентов липаз.

| Культура                          | Активность экзOLIпазы |               | Выход биомассы, г/л | Сырой протеин, % |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------|---------------------|------------------|
|                                   | удельная, ед./мг АСБ  | общая, ед./мл |                     |                  |
| <i>Bacillus mesentericus</i>      | 0,53                  | 2,9           | 0,09                | 25,4             |
| <i>Bacillus subtilis</i>          | 0,73                  | 6,7           | 0,12                | 28,3             |
| <i>Acinetobacter sp.</i>          | 2,6                   | 42,1          | 0,11                | 40,1             |
| <i>Aspergillus oryzae</i>         | 34,2                  | 4,6           | 0,21                | 31,5             |
| <i>Penicillium oryzae</i>         | 0,7                   | 5,1           | 0,14                | 29,7             |
| <i>Candida scottii</i>            | 39,0                  | 42,5          | 0,46                | 39,2             |
| <b><i>Yarrowia lipolytica</i></b> | <b>303,4</b>          | <b>919,0</b>  | <b>0,61</b>         | <b>38,3</b>      |

Культивирование *Yarrowia lipolytica* на жировых отходах позволяет достичь выхода биомассы концентрацией до 0,7 г/л и содержания сырого протеина до 38,3% от АСБ.

Были проведены эксперименты по способности микроорганизмов ассимилировать жиродержащие отходы. В качестве сырья для культивирования микроорганизмов использовались отходы производства переработки свиной шкуры. Отходы были отобраны из шламоборника, они представляют собой жидкость с разным процентным содержанием жира. Данный отход именуется «клеевая вода». Это название обусловлено тем, что в момент снижения температуры жидкость становится клейковидной. Данное свойство проявляется из-за наличия некоторого количества белка в составе отходов. Состав клеевой воды зависит от целевых задач предприятия и качества (жирности) исходного сырья. Помимо клеевой воды проводились исследования таких отходов как, масса отхода и сток. Эти два типа отхода образуются в флотационной ванне. Масса отхода представляет из себя плотную жидкость, которая образуется на поверхности ванны. Сток, в это же время представляет из себя осветленную жидкость, которая в дальнейшем отправляется в городскую канализацию. В этих двух фракциях также как и в клеевой воде, присутствует определённое количество питательных веществ, которые непременно могут являться питательной средой для культивирования микроорганизмов.

В работе исследовались три объекта: клеевая вода, сток, уходящий в канализацию, и масса отхода. Содержание сухих веществ в каждом из них составляло 4 г/л, 6,9 г/л и 5 г/л сухих веществ. Нами исследовалось культивирование дрожжей *Yarrowia lipolytica*, из коллекции кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. При этом культура предварительно подвергалась адаптации к исследуемому субстрату путём многократных

пересевов на жиродержащей питательной среде, с целью активации липолитической ферментативной активности. Культивирование проводилось глубинным методом на питательной среде Ридера при pH=6 – 6,5. Нами исследовался старт культивирования всех трех отходов, как в нативном виде, так и в упаренном (концентрированном).

В ходе процесса было установлено, что во всех случаях была показана сравнительно высокая эффективность усвоения питательных веществ, но наилучший рост наблюдался в упаренной клеевой воде, накопление биомассы достигало 8,2 г/л. При этом содержание белковых веществ составляло 44,9%. Нами была исследована возможность дополнительного обогащения стока концентрированным жиром, с целью повышения выхода целевого продукта, при этом накопление биомассы превысило 10,3 г/л, что показывает перспективность подобного отхода к переработке указанных стоков с целью получения кормовой биомассы.

Таким образом, можно сказать, что клеевая вода как субстрат отлично подходит для культивирования микроорганизмов рода *Yarrowia lipolytica*.

#### Список литературы

1. Щуцкая А.В. Современное состояние инновационной деятельности предприятий пищевой промышленности России. // EKONOMICKÉ TRENDY. 2017. №2. С.22-27.
2. Бурмага А.В. Боровик Д.С. Обоснование способа приготовления кормовых продуктов на основе отходов мясной промышленности. // Евразийское научное подразделение. 2020. №6-6 (64).487-488.
3. Суясов Н.А. Использование жировых отходов мясопереработки в качестве сырья для получения белковой кормовой добавки. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва.2007. С. 18.

УДК 544.6.076.324.1

Коваль К.А., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

## РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО АНОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ

Коваль Кирилл Андреевич – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; kovokir@mail.ru.

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Металлический литий обладает сверхвысокой теоретической ёмкостью (3860 мА·ч/г) и самым низким окислительно-восстановительным потенциалом (-3,04 В), но при этом его использование в качестве анода ограничено рядом факторов, в том числе ускоренным ростом дендритов. Одним из решений данной проблемы является создание трёхмерного каркаса из проводящих материалов на поверхности токоёмника из сети углеродных нанотрубок (УНТ). В данной работе предложен метод получения покрытий из УНТ, а также определено сопротивление модифицированного анода при различном содержании УНТ в суспензии для дальнейшего исследования литий-металлических батарей.*

*Ключевые слова: литий, дендриты, анод, литий-металлические батареи, накопители энергии*

## DESIGN OF A MODIFIED ANODE BASED ON CARBON NANOTUBES FOR LITHIUM METAL BATTERIES

Koval K.A. Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*Lithium metal has a super-high theoretical capacity (3860 mAh/g) and the lowest redox potential (-3.04 V), but at the same time their use as an anode is limited by a several factors, including the increased growth of dendrites. One solution of this problem is creating a three-dimensional framework of conductive materials on the surface of the current collector from a network of carbon nanotubes (CNTs). In this paper, we proposed a method for producing CNT based coatings and determined the resistance of the modified anode at different CNT concentration in the suspension for further investigation of lithium metal batteries.*

*Key words: lithium, dendrites, anode, lithium metal batteries, energy storage systems*

### Введение

Использование металлического лития в качестве анода является одним из наиболее перспективных направлений в создании литиевых батарей повышенной энергоёмкости [1]. Металлический литий является наиболее перспективным анодным материалом для перезаряжаемых батарей, поскольку он обладает высокой теоретической ёмкостью (3860 мА·ч/г) и самым низким окислительно-восстановительным потенциалом (-3,04 В в сравнении со стандартным водородным электродом) [2], но использование литий-металлических батарей ограничено образованием дендритов лития и низкой кулоновской эффективностью. В частности, дендриты лития и образующийся «мёртвый» литий могут привести к серьёзным проблемам безопасности, включая горение и даже взрыв батарей [3]. Также из-за термодинамической нестабильности металлического лития происходит образование слоёв твёрдого электролита (SEI), который обычно не способен ограничить рост дендритов, на поверхности металла, что также снижает кулоновскую эффективность и приводит к росту внутреннего сопротивления батареи [4].

Рост дендритов металлического лития известен с 1960-х годов, но механизм, лежащий в основе данного процесса, на данный момент полностью не

изучен [5]. На сегодняшний день существует три различные теории их роста:

1. Неоднородность поверхности электрода приводит к неравномерному распределению заряда, из-за чего образуются локальные точки образования металлического лития. Последующее осаждение и рост лития на электроде влекут за собой подповерхностные возмущения, в связи с чем появляются трещины в SEI и расходуется литий [6].

2. Вследствие высокой активности лития на поверхности электрода образуется нерастворимый слой SEI. Данный слой не является механически устойчивым и легко трескается во время зарядки-разрядки батареи [7]. Эти трещины освобождают поверхность чистого металлического лития, что вызывает локальное увеличение концентрации ионов, из которых и образуются дендриты [8].

3. Вероятностный характер протекания реакций на поверхности лития приводит к созданию различных пространственных неоднородностей межфазного сопротивления, обуславливающие образование и рост дендритов [9].

Основным подходом при теоретическом обосновании решений проблем, связанных с ростом дендритов, является уравнение Санда, которое устанавливает связь между временем роста

металлического дендрита и параметрами ионной диффузии в электролитах [10]:

$$\tau_s = \pi D \left( \frac{C_0 e Z_c}{2J} \right)^2 \times \left( 1 + \frac{\mu_c}{\mu_a} \right)^2 \quad (1)$$

где,  $J$  – эффективная плотность тока на электроде,  $C_0$  – начальная концентрация катионов,  $D$  – коэффициент амбиполярной диффузии,  $e$  – элементарный заряд,  $Z_c$  – заряд катиона,  $\mu_c$  – подвижность катионов,  $\mu_a$  – подвижность анионов.  $\tau_s$  отображает время начала роста дендритов. Исходя из данного соотношения, зарождение дендритов можно замедлить за счёт снижения эффективной плотности тока и суммарной ёмкости осаждения, а также за счёт повышения концентрации и подвижности [10].

На основе данных представлений уменьшить рост дендритов лития возможно различными путями, например созданием усовершенствованных плёнок твёрдого электролита [11], модификацией электролита [12], сепаратора [13], а также изменением вида анода [14]. В последнем случае особое внимание уделяется созданием объёмных субмикронных пористых структур, снижающих эффективную плотность тока [15-19], которые также могут быть воспроизведены с помощью нанесения углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхность токосъёмника. Эффективность данного подхода уже была доказана во многих исследованиях [16-19]. При этом пористая структура также определяет количество металлического лития, которое может находиться на токосъёмнике, то есть ёмкость анода [15], но при этом получение такой структуры всё ещё остаётся проблемой.

#### Экспериментальная часть

В данной работе предлагается синтез УНТ методом химического осаждения из метана на Co/MgO катализаторе при температуре 900 °С с последующим ультразвуковым выпрямлением. Для изучения их применимости для разработки литий-металлических батарей была исследована зависимость сопротивления модифицированного анода от концентрации исследуемого УНТ в растворе, наносимый на медный токосъёмник. Данные УНТ представлены на рисунке 1. Изображения были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Исходный углеродный материал тщательно обрабатывался в проточном ультразвуковом диспергаторе в виде водной суспензии, а затем отфильтровывался. Из полученного углеродного материала готовились водные растворы различной концентрации с добавлением натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (6 г/л) в качестве связующего. Данный гетерогенный раствор подвергался УЗ обработке в гомогенизаторе перед нанесением на покрытый адгезивом медный токосъёмник. Зависимость сопротивления модифицированного таким методом анода от концентрации УНТ в суспензии представлена на рисунке 2.

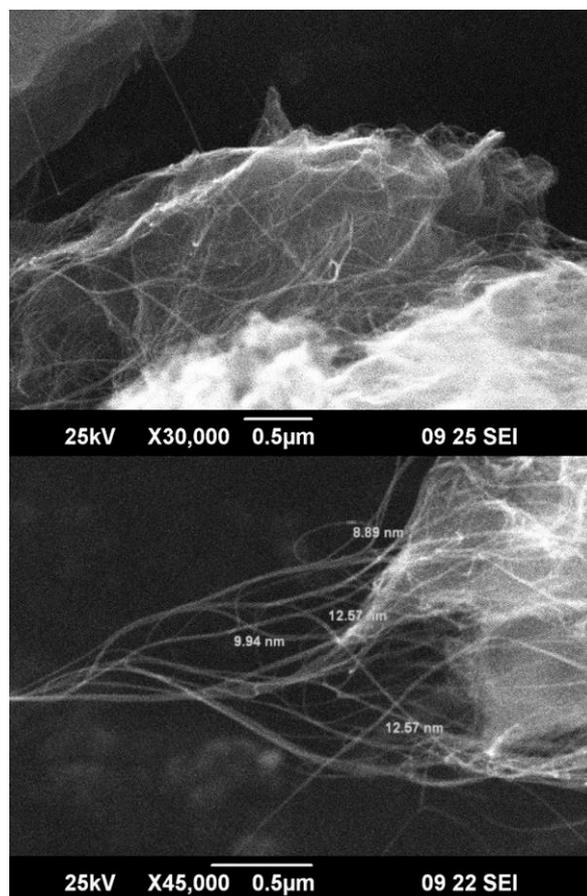


Рис 1 Морфология УНТ



Рис. 2 Концентрационная зависимость сопротивления модифицированного анода

Данные о сопротивлении материала позволяют оценить применимость технологии при реализации батарей и является слагаемым одного из основных характеристик химического источника тока. Величина внутреннего сопротивления определяет такие параметры, как максимальный ток нагрузки, ёмкость, тепловые потери и многие другие [20, 21], при этом минимальные значения являются наиболее предпочтительными как по критериям безопасности, так и по эксплуатационным свойствам.

#### Заключение

Согласно полученным данным методом можно получить УНТ, обладающие достаточной проводимостью для дальнейшего их изучения в качестве материала для модификации поверхности

токосъёмника литий-металлических батарей. При этом с ростом концентрации УНТ повышается проводимость системы, что доказывает применимость данного метода для решения проблемы образования дендритов лития.

### Список литературы

1. Liu D. H., Bai Z., Li M., Yu A., Luo D., Liu W., Yang L., Lu J., Chen Z. Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49, №. 15. pp. 5407-5445.
2. Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhang Y., Zhang J. G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries // *Energy & Environmental Science*. 2014. V. 7, №. 2. pp. 513-537.
3. Lu Q., He Y. B., Yu Q., Li B., Kaneti Y. V., Yao Y., Kang F., Yang Q. H. Dendrite-free, high-rate, long-life lithium metal batteries with a 3D cross-linked network polymer electrolyte // *Advanced Materials*. 2017. V. 29, №. 13. pp. 1604460.
4. Liu B., Zhang J. G., Xu W. Advancing lithium metal batteries // *Joule*. 2018. V. 2, №. 5. pp. 833-845.
5. Cheng X. B., Zhang Q. Dendrite-free lithium metal anodes: stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, №. 14. pp. 7207-7209.
6. Qi L. et al. Advances in artificial layers for stable lithium metal anodes // *Chemistry—A European Journal*. 2020. V. 26, №. 19. pp. 4193-4203.
7. Na W. et al. Lithium dendrite suppression with UV-curable polysilsesquioxane separator binders // *ACS applied materials & interfaces*. 2016. V. 8, №. 20. pp. 12852-12858.
8. Wood S. M. et al. K<sup>+</sup> reduces lithium dendrite growth by forming a thin, less-resistive solid electrolyte interphase // *ACS Energy Letters*. 2016. V. 1, №. 2. pp. 414-419.
9. Tikekar M. D. et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries // *Nature Energy*. – 2016. V. 1, №. 9. pp. 1-7.
10. Pu K. C., Zhang X., Qu X. L., Hu J. J., Li H. W., Gao M. X., Pan H. G. Liu Y. F. Recently developed strategies to restrain dendrite growth of Li metal anodes for rechargeable batteries // *Rare Metals*. 2020. V. 3, №. 6. pp. 616-635.
11. Ramasubramanian A., Yurkiv V., Foroozan T., Ragone M., Shahbazian-Yassar R., Mashayek F. Stability of Solid-Electrolyte Interphase (SEI) on the Lithium Metal Surface in Lithium Metal Batteries (LMBs) // *ACS Applied Energy Materials*. 2020. V. 3, №. 11. pp. 10560-10567.
12. Qin K., Holguin K., Mohammadiroudbari M., Huang J., Kim E. Y. S., Hall R., Luo C. Strategies in Structure and Electrolyte Design for High-Performance Lithium Metal Batteries // *Advanced Functional Materials*. 2021. V. 31, №. 15. pp. 2009694.
13. Chen X., Zhang R., Zhao R., Qi X., Li K., Sun Q., Maa M., Qie L., Huang Y. A “dendrite-eating” separator for high-areal-capacity lithium-metal batteries // *Energy Storage Materials*. 2020. №. 31. pp. 181-186.
14. Kang H. K., Woo S. G., Kim J. H., Lee S. R., Lee D. G., Yu J. S. Three-dimensional monolithic corrugated graphene/Ni foam for highly stable and efficient Li metal electrode // *Journal of Power Sources*. 2019. №. 413. pp. 467-475.
15. Yang C. P., Yin Y. X., Zhang S. F., Li N. W., Guo Y. G. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes // *Nature communications*. 2015. V. 6, №. 1. pp. 1-9.
16. Luo Y., Wang K., Li Q., Fan S., Wang J. Macroscopic carbon nanotube structures for lithium batteries // *Small*. 2020. V. 16, №. 15. pp. 1902719.
17. Zhang Y., Liu B., Hitz E., Luo W., Yao Y., Li Y., Dai J., Chen C., Wang Y., Yang C., Li H., Hu L. A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode // *Nano Research*. 2017. V. 10, №. 4. pp. 1356-1365.
18. Zhang D., Zhou Y., Liu C., Fan S. The effect of the carbon nanotube buffer layer on the performance of a Li metal battery // *Nanoscale*. – 2016. V. 8, №. 21. pp. 11161-11167.
19. Zhang A., Fang X., Shen C., Liu Y., Zhou C. A carbon nanofiber network for stable lithium metal anodes with high Coulombic efficiency and long cycle life // *Nano Research*. 2016. V. 9, №. 11. pp. 3428-3436.
20. Косюк В. И., Широков И. Б. К вопросу об измерении сопротивления химических источников тока (ХИТ) // *Электрохимическая энергетика*. 2009. Т. 9, №. 1. С. 44-48.
21. Колосовский В. В. Внутреннее сопротивление химических источников тока // *Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета*. 2016. №. 45. С. 301-306.

УДК 661.13

Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ УНТ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Трешкина Юлия Игоревна, магистрант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; [derynsiii@gmail.com](mailto:derynsiii@gmail.com)

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

*В настоящей работе были получены суспензии электропроводящего материала на основе углеродных нанотрубок, применяемые в качестве добавки к катодным материалам литий-ионных аккумуляторов или для модификации медных токосъемников для безанодных аккумуляторов. Продемонстрировано, что в случае нанесения на поверхность тонкой медной фольги с адгезивом суспензии электропроводящего материала намазным методом, при увеличении содержания УНТ в электропроводящей суспензии до 7 г/л происходит уменьшение значения поверхностного сопротивления покрытия.*

*Ключевые слова: литий-ионные батареи, углеродные нанотрубки, электропроводящие добавки*

### CNT-BASED CONDUCTIVE ADDITIVES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Treshkina Yu.I., Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In this work, suspensions of electrically conductive material based on carbon nanotubes were obtained, used as an additive to cathode materials of lithium-ion batteries or for modification of copper current collectors for anode-free batteries. It is demonstrated that in the case of applying a suspension of electrically conductive material to the surface of a thin copper foil with an adhesive by the smearing method, with an increase in the CNT content in the electrically conductive suspension to 7 g/l, the value of the surface resistance of the coating decreases.*

*Keywords: lithium-ion batteries, carbon nanotubes, electrically conductive additives*

#### Введение

Построение проводящей сети в катодах имеет решающее значение для повышения производительности и предотвращения выхода из строя литий-ионных батарей [1]. Технический углерод со сферической морфологией является широко используемой электропроводящей добавкой из-за высокой проводимости и хорошей диспергируемости [2]. Количество добавки в катод обычно достигает 4-10 мас.%. Хотя при более высокой концентрации сажи в катоде образуется больше проводящих путей, может возникнуть проблема блокировки ионной проводимости из-за покрытия площади поверхности сажей и связующим и последующего сокращения путей переноса электролита [3]. Потеря контакта между частицами сажи из-за объемного расширения может привести к выходу батареи из строя.

Углеродные нанотрубки с отношением длины к диаметру более 1000 являются идеальными материалами для изготовления проводящих сетей в катодах [4]. Кроме этого, они обладают высокой электропроводностью, хорошей структурной стабильностью, настраиваемой функциональностью поверхности и отличными механическими свойствами [5]. Включение УНТ в качестве проводящей добавки с более низкой весовой концентрацией, чем сажа представляет собой более эффективную стратегию для создания сети электрической перколяции [6]. Например, путем

добавления УНТ в катод  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) в качестве проводящей добавки может быть значительно улучшена обратимая емкость по сравнению с добавкой технического углерода за счет формирования сплошной проводящей сетки на объеме электрода, что значительно снижает электрическое сопротивление катода [7].

В промышленных ионно-литиевых батареях в качестве анода обычно используются графитовые углеродные электроды из-за безопасности и эффективности цикла. Для повышения емкости хранения энергии идеальным анодом считается металл литий (Li), способный обеспечить более высокое рабочее напряжение, чем графитовый анод, что гарантирует дальнейшее увеличение плотности энергии [8]. Однако литий может легко реагировать с электролитами из-за его высокой химической и электрохимической активности, вызывая расход электролита, непрерывную коррозию, неконтролируемый рост дендритов и образование необратимых пассивирующих слоев твердого электролита (SEI) [9]. На сегодняшний день для модификации медных токосъемников для безанодных (безлитиевых) аккумуляторов, используются литиофильные материалы (с высокой электронной проводимостью и хорошим сродством к металлическому литию) в качестве центров зародышеобразования лития на подложке из меди, чтобы обеспечить равномерное и компактное образование лития [10]. Среди множества

проводящих материалов наноматериалы на основе углерода, в частности углеродные нанотрубки, привлекают значительное внимание благодаря своей предпочтительной проводимости и возможности настройки. Каркасы на основе углерода обладают превосходной химической стабильностью и механической прочностью, позволяющей размещать в них отложения Li, а также превосходной электропроводностью, позволяющей снижать локальную плотность тока [11].

### Экспериментальная часть

#### Методика приготовления суспензий

УНТ были синтезированы компанией ООО «Глобал СО» методом CVD из метана на CoMo/MgO катализаторе при температуре 900°C в течение 1-1,5 часов. УНТ отмывались от катализатора сначала в растворе соляной кислоты, затем тщательно промывались дистиллированной водой. Для

исследования материал поставлялся в виде водной пасты с содержанием углеродных нанотрубок около 5%. Основные характеристики высушенных УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

| Параметр   | Значение  |
|--|-----------|
| Удельная поверхность (по БЭТ), м <sup>2</sup> /г | 700-800   |
| Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>            | 2,0       |
| Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>                  | 0,15-0,17 |
| Средняя длина, мкм                               | 5-20      |
| Средний диаметр, нм                              | 5-15      |
| Содержание углерода, мас.%                       | 97        |
| Остаточная зольность, мас.%                      | 0,8       |

Составы приготовленных образцов суспензий представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Состав электропроводящих суспензий

| Компонент  | Содержание УНТ, г/л |       |     |       |       |
|--|---------------------|-------|-----|-------|-------|
|  | 2                   | 4     | 7   | 8,5   | 10    |
| <b>Расчетное содержание сухих компонентов, г</b> |                     |       |     |       |       |
| Поливинилиденфторид                              | 2                   | 2     | 2   | 2     | 2     |
| Паста УНТ (96,5%)                                | 5,71                | 11,43 | 20  | 24,29 | 28,57 |
| <b>Расчетное содержание растворителя, мл</b>     |                     |       |     |       |       |
| N-метилпирролидон                                | 100                 | 100   | 100 | 100   | 100   |

Пасту из УНТ диспергировали в изопропиловом спирте и затем в течение 24 часов обрабатывали в проточном УЗ диспергаторе для разделения агломератов из УНТ, которые образуются на стадии синтеза. Далее суспензию отфильтровывали под вакуумом, несколько раз промывали небольшими количествами N-метилпирролидона для замены растворителя. Поливинилиденфторид растворяли в N-метилпирролидоне при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. После полного растворения связующего в растворителе к каждой суспензии добавляли рассчитанное количество пасты УНТ, тщательно перемешивали вручную и затем на магнитной мешалке в течение 3-5 часов. На последнем этапе полученные дисперсии диспергировали с помощью рожкового УЗ диспергатора в течение 30 минут.

#### Методика нанесения контрольных покрытий.

Для оценки качества приготовленных суспензий их наносили на медную фольгу толщиной 9 мкм, покрытую слоем адгезива, на ракельной (намазной) установке. На ракеле намазной установки был выставлен зазор 100 мкм. После нанесения покрытия сушили на воздухе при температуре 170°C в течение 1 часа.

Внешний вид электропроводящих покрытий, нанесенных на подложку из медной фольги, представлен на рисунке 1. Толщина нанесенного покрытия составляла 4-5 мкм.



Рисунок 1. Внешний вид электропроводящих покрытий

#### Методика испытания покрытий

Измерение сопротивления полученных электродных покрытий осуществлялось с помощью мультиметра MASTECH MY64 (Китай), подключенного к стеклянной пластине с двумя медными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Сопротивление покрытия измеряли в четырех точках по периметру покрытия при контролируемой силе прижатия.

#### Результаты и обсуждение.

Усредненные показатели сопротивления электропроводящих покрытий из исследуемых суспензий представлены в таблице 3 и на рисунке 1.

Таблица 3. Результаты измерения сопротивления покрытий суспензий электропроводящего материала

| Суспензия                   | Сопротивление, Ом/кв |
|-----------------------------|----------------------|
| NMP, PVDF (2%), УНТ 2 г/л   | 14                   |
| NMP, PVDF (2%), УНТ 4 г/л   | 4,6                  |
| NMP, PVDF (2%), УНТ 7 г/л   | 3                    |
| NMP, PVDF (2%), УНТ 8,5 г/л | 2,9                  |
| NMP, PVDF (2%), УНТ 10 г/л  | 2,6                  |

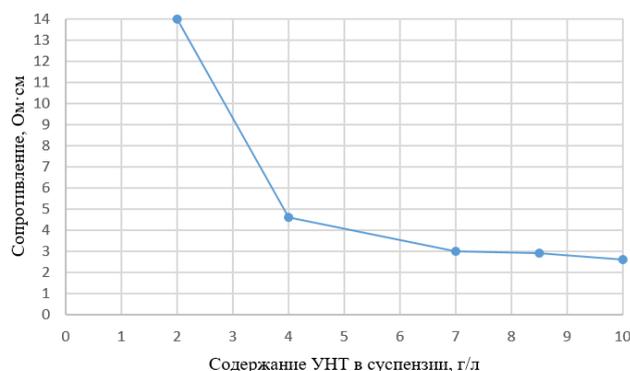


Рисунок 2. Зависимость сопротивления покрытий от содержания УНТ в суспензии

Из представленных данных видно, что при увеличении содержания углеродных нанотрубок в суспензии до 7 г/л сопротивление нанесенного покрытия значительно снижается (до 3 Ом/кв), тогда как при дальнейшем увеличении концентрации УНТ сопротивление практически не изменяется. При этом необходимо отметить, что при содержании УНТ 10 г/л покрытие стало более шероховатым, что свидетельствует о недостаточной степени гомогенизации суспензии. При этом по величине сопротивления полученные суспензии вполне могут быть использованы в качестве электропроводящей добавки в катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.

### Список литературы

1. Ha S. et al. Optimization of inactive material content in lithium iron phosphate electrodes for high power applications //Electrochimica Acta. – 2016. – Т. 191. – С. 173-182.
2. Bauer W. et al. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries //Journal of Power Sources. – 2015. – Т. 288. – С. 359-367.
3. Mistry A. et al. Analysis of long-range interaction in lithium-ion battery electrodes //Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage. – 2016. – Т. 13. – №. 3.
4. Ning G. et al. Efficient conducting networks constructed from ultra-low concentration carbon nanotube suspension for Li ion battery cathodes //Carbon. – 2018. – Т. 132. – С. 323-328.
5. Fang R. et al. The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries //Advanced materials. – 2019. – Т. 31. – №. 9. – С. 1800863.
6. Landi B. J. et al. Carbon nanotubes for lithium ion batteries //Energy & Environmental Science. – 2009. – Т. 2. – №. 6. – С. 638-654.
7. Qi C. et al. Aqueous slurry of S-doped carbon nanotubes as conductive additive for lithium ion batteries //Carbon. – 2015. – Т. 92. – С. 245-253.
8. Li H. Practical evaluation of Li-ion batteries //Joule. – 2019. – Т. 3. – №. 4. – С. 911-914.].
9. Liu J. et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries //Nature Energy. – 2019. – Т. 4. – №. 3. – С. 180-186
10. Wondimkun Z. T. et al. Binder-free ultra-thin graphene oxide as an artificial solid electrolyte interphase for anode-free rechargeable lithium metal batteries //Journal of Power Sources. – 2020. – Т. 450. – С. 227589.
11. Ding J. F. et al. Review on nanomaterials for next-generation batteries with lithium metal anodes //Nano Select. – 2020. – Т. 1. – №. 1. – С. 94-110.

УДК 667.272/.276

Цоголакян А.Р., Красноштанова А.А.

## ПОДБОР УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Цоголакян Анжелика Рубеновна – студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20; aak28@yandex.ru.

*В статье рассмотрены различные способы выделения пигментов водорослей для их дальнейшей переработки. Исследовано влияние методов экстракции на качественный и количественный состав пигментов из бурой водоросли. Рассмотрено изменение состава пигментов при сорбции на оксиде алюминия.*

*Ключевые слова: бурые водоросли, пигменты, фукоксантин, экстракция, спектрофотометрия.*

## SELECTION OF CONDITIONS FOR THE EXTRACTION OF PIGMENTS FROM BROWN ALGAE

Tsogolakyan A.R., Krasnoshtanova A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In the article various methods of extraction of algal pigments for their further processing are considered. The influence of extraction methods on qualitative and quantitative composition of pigments from brown algae has been studied. The change in the composition of pigments during sorption on aluminum oxide has been considered.*

*Key words: brown algae, pigments, fucoxanthin, extraction, spectrophotometry*

**Введение**

К отряду Бурые водоросли относятся многоклеточные высокоорганизованные растения. Общее число видов достигает 1500. Распространены они в морях и океанах всего мира, преимущественно в прибрежных мелководьях, но также вдали от берегов, например в Саргассовом море. Некоторые глубоководные виды встречаются на глубине 180-200 м. Бурые водоросли - важный компонент бентоса. Для них характерна бурая окраска слоевища - от оливково-желтой до темно-бурой. Это обусловлено смесью разных пигментов: хлорофилла, каротиноидов, фукоксантина. Среди бурых водорослей можно наблюдать эволюцию от микроскопических нитчатых организмов до гигантов, достигающих иногда 30-50 м длины и более [1].

Бурые водоросли представляют медицинскую ценность, богаты минеральными солями и микроэлементами: Fe, V, Zr, Nb, Mo, Co, Mg, Ca, Mn, а также отличаются большим содержанием йода. Кроме полисахарида альгиновой кислоты, ценными соединениями в составе микроводорослей являются пигменты, каротиноиды, биоактивные молекулы с антиоксидантной, антивирусной и противоопухолевой активностью [2].

Морские бурые водоросли характеризуются уникальным составом природных биоактивных соединений, которые широко востребованы в различных отраслях, в том числе пищевой и медицинской [3]. Показана перспективность использования бурой водоросли как сырья для выделения пигментов – фукоксантина, фикоэритрина и хлорофилла С. Данные пигменты активно участвуют в процессах фотосинтеза в водорослях и являются резервными белками. Пигменты фикоэритрин, фикоцианин являются безвредными натуральными красителями и представляют интерес

для пищевой и косметической промышленности. Кроме этого, они могут быть использованы в медицине в качестве иммуностимуляторов и при создании новых диагностических препаратов [4]. Фукоксантин - широко распространенный каротиноид, входящий в состав бурых водорослей. Полезные функциональные свойства фукоксантина как биологически активного вещества привлекают к нему внимание ученых. Доказана противоопухолевая активность фукоксантина, его способность к подавлению роста раковых клеток. На его основе производят ряд препаратов, которые применяют при лечении рака прямой кишки, печени и меланомы. Фукоксантин ингибирует рост *in vitro* клеток нейроblastомы человека, рака предстательной железы, рака толстой кишки, лейкоза крови человека [5].

Цель работы – подбор условий выделения пигментов из бурых водорослей в условиях их дальнейшей глубокой переработки биомассы микроводорослей.

В качестве объекта исследования в работе использовали бурые водоросли рода *Fucus Vesiculosus*. В работе будут рассмотрены различные пигменты, содержащиеся в бурых водорослях. Все они имеют максимумы поглощения в видимой области спектра, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Максимумы поглощений для пигментов

| Пигмент     | Длина волны ( $\lambda_{max}$ ), нм |
|-------------|-------------------------------------|
| фикоэритрин | 490, 546, 576                       |
| фукоксантин | 425, 450, 475                       |
| фикоцианин  | 618                                 |
| хлорофилл а | 420, 660                            |
| хлорофилл b | 435, 643                            |
| хлорофилл с | 445, 625                            |
| Хлорофилл d | 450, 690                            |

**Экспериментальная часть**

Для получения пигментов бурых водорослей сначала осуществляли экстракцию этиловым спиртом. Идентификацию проводили спектрофотометрическим методом при разных длинах волн.

На первом этапе исследования были взяты навески сухих водорослей массой по 5г, которые смешивали с этиловым спиртом в различных соотношениях. Экстракцию проводили при 45°C в течение 1 ч и отделяли экстракт от биомассы фильтрованием. Предварительные исследования спектра поглощения спиртового экстракта в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм показали, что он характеризуется наличием 2-х пиков – при 400 нм (каротиноиды) и 685 нм (хлорофиллы). Поэтому далее для всех получаемых экстрактов измеряли поглощение именно при этих длинах волн [6]. Данные по влиянию гидромодуля этилового спирта на величину оптической плотности экстрактов при 400 и 685 нм приведены в табл. 2

Таблица 2. Влияние соотношения водоросли: этиловый спирт на оптическую плотность экстрактов

| Длина волны ( $\lambda$ ), нм | 400 нм               | 685 нм |
|-------------------------------|----------------------|--------|
| Соотношение водоросли:этанол  | Оптическая плотность |        |
| 1:5                           | 0,985                | 0,5806 |
| 1:10                          | 0,0121               | 0,2750 |
| 1:14                          | 0,0209               | 0,2098 |
| 1:20                          | 0,0469               | 0,1005 |

По этим данным можно сделать вывод о том, что наибольшее выделение пигментом происходит при соотношении водоросли: этиловый спирт 1:5, которое было выбрано в качестве наилучшего. Меньшее соотношение брать нецелесообразно, поскольку перемешивание такой суспензии крайне затруднено.

Следующим этапом было подбор температуры, которую варьировали в интервале от 25°C до 55°C. Продолжительность экстракции также, как и в предыдущем опыте составила 1 ч. Результаты приведены в табл. 3

Таблица 3. Влияние температуры на оптическую плотность этанольных экстрактов водорослей

| Длина волны ( $\lambda$ ), нм | 400 нм               |
|-------------------------------|----------------------|
| Температура, °C               | Оптическая плотность |
| 25                            | 0,1068               |
| 40                            | 0,2950               |
| 55                            | 0,3450               |

Таблица 5. Значения оптической плотности этанольной и гексановой фракций экстракта бурых водорослей

| Длина волны, нм | 618   | 490   | 546   | 576    | 420   | 660   | 435   | 643   | 445   | 625   | 450   | 690   |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Гексан          | 0,319 | 0,105 | 0,062 | 0,056  | 0,209 | 0,005 | 0,161 | 0,002 | 0,153 | 0,025 | 0,146 | 0,002 |
| Спирт           | 0,141 | 0,240 | 0,241 | 0,0544 | 1,767 | 0,874 | 0,236 | 0,163 | 0,174 | 0,148 | 0,149 | 0,169 |

Из представленных данных видно, что при увеличении температуры выделение пигментов наиболее эффективно, однако ее повышение выше 50°C нецелесообразно, так как при этом возможна деструкция пигментов.

С целью повышения эффективности процесса экстракции на следующем этапе был опробован метод дезинтеграции биомассы водорослей, суспензированной в этиловом спирте, с целью извлечения пигментов. В ходе исследований варьировали время обработки. Результаты приведены в табл. 4

Таблица 4. Влияние времени дезинтеграции биомассы водорослей на выход каротиноидов

| Длина волны ( $\lambda$ ), нм | 400 нм               |
|-------------------------------|----------------------|
| Время, мин                    | Оптическая плотность |
| 0,5                           | 0,4889               |
| 1                             | 0,6741               |
| 2                             | 0,9205               |
| 3                             | 0,9681               |
| 5                             | 1,056                |

По данной таблице можно сделать вывод, что при дезинтеграции на раствор выделяется большее количество пигмента. Однако данный метод нельзя назвать эффективным, так как при этом экстракт загрязняется посторонними примесями, что потребует его дальнейшей очистки от них.

Поэтому в качестве наилучших условий извлечения пигментов были выбраны: водоросли и этиловый спирт в соотношении 1:5, при 45°C в течение 1 ч. Следующим этапом работы было изучение условий разделение пигментов в полученном экстракте. Согласно литературным данным отделить хлорофиллы от каротиноидов возможно путем добавления гексана в щелочной среде. При этом каротиноиды переходят в гексан, а хлорофиллы остаются в спирте. При проведении эксперимента к полученному спиртовому экстракту добавляли гексан в соотношении 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1. Для создания щелочной среды к смеси добавляли несколько капель раствора гидроксида калия. Полученные фракции разделяли в делительной воронке, для каждой фракции определяли оптическую плотность при длинах волн, отвечающих поглощению пигментов и каротиноидов. Полученные результаты приведены в табл. 5. Из полученных данных видно, что данный метод не позволяет эффективно разделять пигменты.

Далее была проведена оценка эффективности экстракции пигментов ацетоном, поскольку авторами работы [7] доказаны существенные различия в спектрах оптического поглощения ацетонового и водно-ацетонового экстрактов. Соотношение вода-ацетон экстракта взято 1:1. Время инкубации -1 час. Спектр поглощения для полученных экстрактов приведен на Рис.1.

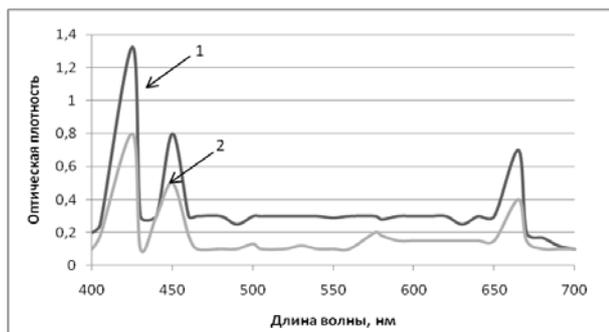


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения водно-ацетоновых (1) и ацетоновых экстрактов (2).

Как можно видеть, интенсивность полос оптического поглощения и каротиноидных фракций ( $\lambda \sim 450$  нм), и хлорофилловых ( $\lambda \sim 665$  нм) водорослей в водно-ацетоновом экстракте выше в сравнении со спиртовым. Однако разделение хлорофилла и каротиноидов в этом случае также не происходит.

На заключительном этапе исследований было исследовано разделение пигментов методом сорбции на оксиде алюминия. Элюцию проводили этиловым спиртом. Было собрано две фракции, для каждой из которых был получен спектр поглощения в видимой области спектра, представленный на Рис. 2. и Рис. 3.

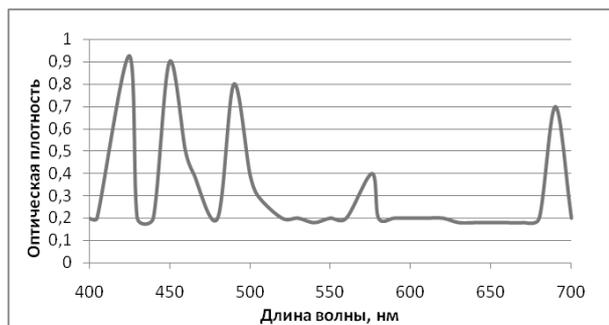


Рисунок 2. Спектры поглощения исходного спиртового экстракта водорослей.

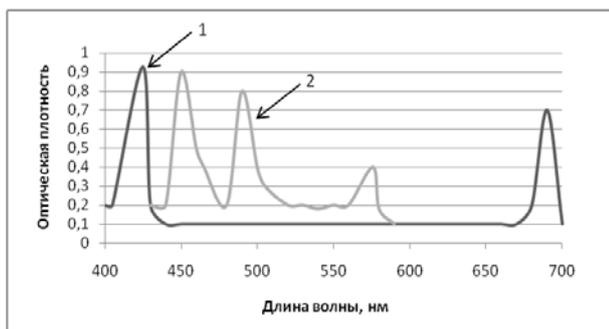


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения фракций, полученных после сорбции на оксиде алюминия – пик фукоксантина и хлорофилла С (1) и фикозитрина (2).

Из полученных данных видно, что на Рис.2, пики соответствуют: фукоксантину при 425 нм и 450 нм, фикозитрину при 490 нм и 546 нм и хлорофиллу С при 445 нм и 625 нм.

Из Рис.3 следует, что фракционирование на оксиде алюминия позволяет получить две фракции: фикозитрина и смеси фукоксантина и хлорофилла С.

### Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что при выделении пигментов наилучшими экстракциями являются спиртовая и водно-ацетоновая. Для разделения уже полученных пигментов наиболее эффективным оказался метод сорбции на оксиде алюминия.

Исследование методов выделения пигментов бурых водорослей из раствора будет предметом дальнейших исследований. Также планируется изучение извлечения из отработанной биомассы водорослей полисахаридов и белков.

### Список литературы

1. С. Г. Мамонтов, В. Б. Захаров, Т. А. Козлова; Г., под ред. С. Г. Мамонтов Биология: учебник для студ. высш. учеб. заведений. - 2-е изд. - Москва: Академия, 2008. - 576 с.
2. Биологически активные экстракты из бурых водорослей *Laminaria japonica* и их радиационная стабильность / А. А. Ревина [и др.] // Сопроводительная фитотерапия в онкологии : материалы 2-й междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23 мая 2015 г. / под ред. В. Ф. Корсуна . - М., 2015. - С. 145-146.
3. А. В. Подкорытова, А. Н. Рощина, Морские бурые водоросли — перспективный источник БАВ для медицинского, фармацевтического и пищевого применения // ТРУДЫ ВНИРО. 2021 г. Т. 186. № 4. С. 156-172. doi.org/10.36038/2307-3497-2021-186-156-172.
4. С. В. Суховерхов Новый подход к получению пигментов из красной водоросли *Ahnfeltia tobuchiensis*. Изучение влияния температурной обработки и сроков хранения на их качественный и количественный состав // Вестник ТГЭУ. - 2005. - №4. - С. 66-76.
5. Е. Е. Федотова, В. П. Корчагин, Д. Д. Вингородова Использование бурых водорослей *Sargassum Pallidum* в качестве сырья для выделения фукоксантина // Известия ТИНРО. - 2020. - №Том 200, вып. 4. - С. 1008-1015.
6. Каленик Т.К., Добрынина Е.В., Остапенко В.М., Тори Ясуёши, Хироми Юро Исследование пигментов сине-зеленой водоросли спирулины платенсис для практического использования в технологиях кондитерских изделий // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 2. С. 170–176. doi:10.20914/2310-1202-2019-2-170-176
7. Ревина А. А, Тхан Тайк Физико-химические свойства и антиокислительная активность каротиноидов и хлорофиллов из морских водорослей: дис. д-р. физ. хим. наук: 02.00.04. - Москва, 2017. - 151 с.

УДК 66.092.097.3:542.943-92

Чурина А.А., Иванцова Н.А.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ОКСИДА КРЕМНИЯ**

Чурина Алина Антоновна - студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; linachurina@yandex.ru

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены процессы окисления модельного водного раствора парацетамола при гетерогенном фотокатализе. Проведена оценка возможности применения катализатора нитрида углерода  $g-C_3N_4$  с включением оксида кремния ( $SiO_2$ ) в отношении деструкции парацетамола. Определено, что эффективность фотодеструкции парацетамола достигается при максимальном времени контакта исследуемого раствора с зоной облучения.*

*Ключевые слова: фотокаталитическое окисление, деструкция, нитрид углерода, парацетамол, катализатор, водоочистка.*

**PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF PARACETAMOL IN THE PRESENCE OF CARBON NITRIDE WITH INCLUSION OF SILICON OXIDE**

Churina A.A., Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the processes of oxidation of a model aqueous solution of paracetamol during heterogeneous photocatalysis. The possibility of using a carbon nitride catalyst  $g-C_3N_4$  with the inclusion of silicon oxide ( $SiO_2$ ) in relation to the destruction of paracetamol was evaluated. It is determined that the photodestruction efficiency of paracetamol is achieved at the maximum contact time of the test solution with the irradiation zone.*

*Key words: photocatalytic oxidation, destruction, carbon nitride, paracetamol, catalyst, water treatment.*

**Введение**

Вследствие широкомасштабной индустриализации современного общества, значительная часть водных ресурсов подвергается воздействию высокоопасным загрязняющим веществам. Поступление в сточные воды широкого спектра загрязнителей приводит к качественным изменениям, проявляющимся в разрушении физических свойств и химического состава воды [1]. Ежегодно во всем мире происходит образование около 400 миллиардов тонн отходов, внушительная часть которых не подлежит переработке и сбрасывается в водоемы. Традиционные методы и технические подходы недостаточно эффективны в очистке сточных вод, содержащих трудноокисляемые, не разлагаемые биологическими методами и органические загрязняющие вещества [2]. В связи с этим альтернативными технологиями водоочистки являются методы, основанные на реакциях окислительной деструкции, называемые усовершенствованными окислительными процессами – Advanced Oxidation Processes (AOPs) [3]. Подобные методы (электрохимические процессы, метод фотолиза, плазмохимическое окисление, гомогенные и гетерогенные фотокаталитические деструкции, сочетание  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  с катализатором и тд), хорошо зарекомендовали себя в отношении ряда органических соединений [4].

Эффективным фотокатализатором в реакциях разложения воды, восстановления диоксида углерода, окисления различных органических

экококислителей является графитоподобный нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ). За счет эффективного поглощения в видимом диапазоне и соответствующего разложения валентной зоны и зоны проводимости, за счет высокой термической и химической стабильности, низкой стоимости данный фотокатализатор привлекает внимание в гетерогенных процессах. Графитоподобный нитрид углерода способен вытеснить уже существующие известные металлоксидные катализаторы, поскольку является более дешевым аналогом и способен работать в области видимого света. Существует множество методов синтеза и модификаций нитрида углерода, которые в свою очередь могут усиливать или ухудшать функциональные свойства данного материала [5]. Материалы на основе углерода, такие как углеродные нанотрубки, активированный углерод, оксид графена, биоуголь и  $g-C_3N_4$  успешно используются в качестве носителей фотокатализаторов для удаления фармацевтических соединений. Оксид графена в фотохимических реакциях действует как донор электронов на катализаторах, например,  $Fe_3O_4$ , так как неспаренные  $\pi$ -электроны  $sp_2$ -гибридизированных атомов углерода переносятся на  $Fe_3O_4$  и ускоряют как стадию регенерации  $Fe^{2+}$ , так и общую каталитическую эффективность, за счет увеличения гидроксильных радикалов, и в конечном итоге увеличения скорости деструкции антибиотиков. Применение графитоподобных фотокатализаторов с включением ионов металлов переменной

валентности хорошо показали свои свойства в отношении деструкции метронидазола, амоксициллина, тетрациклина и ципрофлоксацина [6-7]. Комбинирование различных переходных металлов (композитов) с нитридом углерода может повысить каталитическую активность.

Таким образом, целью данной работы являлось выявление эффективности процессов фотокаталитического окисления водных растворов парацетамола в присутствии графитоподобного катализатора нитрида углерода ( $g-C_3N_4$ ) с включением оксида кремния ( $SiO_2$ ).

### Методика эксперимента

Исследования по фотоокислению модельных водных растворов парацетамола проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет  $E_{min} = 0.029$  Вт/см<sup>2</sup>.

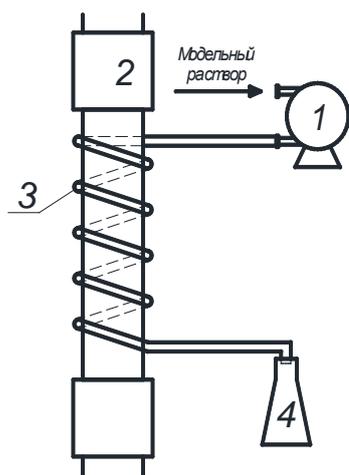


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник.

Приготовление раствора твердой формы АФС (парацетамола) основывалось в измельчении и тщательном растирании таблетки парацетамола (фирмы «ОЗОН», действующее вещество - парацетамол) в агатовой ступке и дальнейшем взвешивании рассчитанного количества препарата на аналитических весах. Полученный раствор с концентрацией, равной 15 мг/л, перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения исследуемого компонента в течение 20 мин. Методика фотокаталитических исследований заключалась в следующем: в две колбы помещали по 500 мл водного раствора парацетамола с заданной концентрацией, первая колба оставалась без добавки, а во вторую добавили 0,12 г перетертого катализатора нитрида углерода ( $m_{kat}$ ).

Образовавшаяся мутновато-желтого цвета смесь проходила через УФ-облучение по кварцевому змеевику стационарной установки, параллельно перемешиваясь на магнитной мешалке. Следующим этапом осуществлялся отбор проб в зависимости от времени контакта с зоной облучения. Измерения массовой концентрации парацетамола фотометрическим методом определяли его взаимодействием с нитритом натрия ( $NaNO_2$ ) с образованием суспензии, окрашенной в желтый цвет.

В исследованиях фотокаталитического окисления парацетамола в воде использовали графитоподобный катализатор нитрид углерода с включением оксида кремния. Образец катализатора получали в рамках лаборатории кафедры промышленной экологии РХТУ им. Менделеева. Получение гетерогенного катализатора нитрида углерода заключалось в растворении порошкообразного диоксида кремния в воде с последующим диспергированием меламина в полученный раствор. Далее следовало повышение рН раствора до 8, вследствие чего осуществлялось выпадение осадка. Образовавшийся осадок высушивали и прокаливали в муфельной печи при температуре 500 °С в течение 3-х часов.

### Экспериментальная часть

В рамках исследования была проведена фотодеструкция модельного раствора парацетамола в присутствии катализатора нитрида углерода с включением оксида кремния ( $SiO_2$ ). По результатам эксперимента получена сравнительная характеристика степени очистки растворов при совместном использовании исследуемого фотокатализатора и УФ-воздействии без добавления химического препарата, ускоряющего процесс окисления. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 2.

Кривая снижения концентрации парацетамола от времени обработки имеет s-образный тип не зависимо от типа фотоокисления. Максимальная эффективность фотоокисления парацетамола, как в присутствии катализатора, так и без него составила 70%.

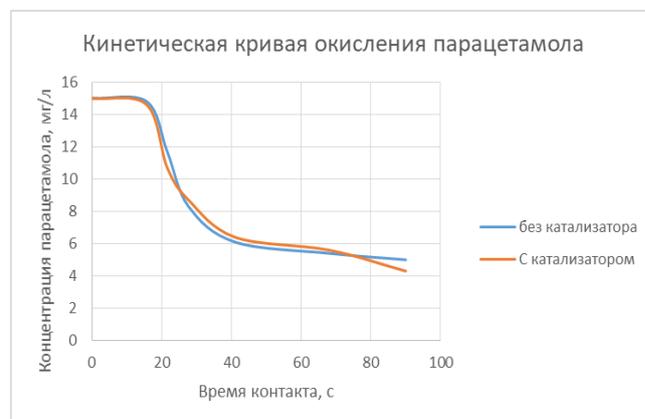


Рис. 2. Зависимость фотоокисления парацетамола от времени обработки.

### Заключение

На основании полученных экспериментальных данных, представленных на рис. 2, видно, что наиболее глубокая деструкция парацетамола была достигнута при максимальном времени контакта с зоной облучения. Определено, что графитоподобный нитрид углерода не проявляет высокую каталитическую активность в деструкции модельного водного раствора исследуемой АФС при данной концентрации. В заключение можно сделать вывод о достаточно высокой эффективности применения фотокаталитического метода в отношении деструкции парацетамола. Однако применение катализатора не повысило общей эффективности окисления парацетамола. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования в этой области.

### Список литературы

1. Лузгина В.А., Шишелова Т.И. Экологические проблемы – важнейшие проблемы современности // [Научное Обозрение. Педагогические Науки](#). 2019. № 5-2. С. 103-107.
2. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Очистка трудноокисляемых сточных вод // [Наука, Образование, Производство В Решении](#)

[Экологических Проблем \(Экология-2020\)](#). 2020. № 1 С. 281-283.

3. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л.Э.Шейнкман, Л.Н. Савинова, Д.В. Дергунов, В.Б. Тимофеева // *Экология и промышленность России*. 2015. №6. С. 32-36.

4. Емжина, В.В. Очистка сточных вод от активных фармацевтических субстанций с помощью усовершенствованных окислительных методов: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук: 03.02.08 – теория и методика проф. образования М., 2019. 146 с.

5. Golovin M.S., Trotsenko D. I., Morozov R.S. The influence of duration of high-temperature exposure on the properties of carbon nitride obtained in molten salts // *Вестник южно-уральского государственного университета*. Серия: Химия. 2021. № 2. С. 99-105.

6. Barrio J., Shalom M. Photoactive carbon nitride from melamine hydrochloride supramolecular assembly // *Materials science in semiconductor processing*. 2018. №.7. P. 78-82.

7. Чебаненко М.И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т.93. №4. С. 490-497.

УДК 541.124:628.3

Чурина А.А., Иванцова Н.А.

## ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Чурина Алина Антоновна – студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; linachurina@yandex.ru

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы деструкции модельных водных растворов пирокатехина, резорцина, гидрохинона в процессе озонирования в присутствии пероксида водорода и без добавок. Определено, что наилучшая деструкция достигается при наибольшей длительности эксперимента, в присутствии пероксида водорода и достигает 99%. Рассчитаны константы скорости озонирования.

Ключевые слова: озонирование, деструкция, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пероксид водорода, водоочистка.

## OZONATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DIATOMIC PHENOLS

Churina A.A., Ivantsova N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the processes of destruction of model aqueous solutions of pyrocatechin, resorcinol, hydroquinone during ozonation in the presence of hydrogen peroxide and without additives. It is determined that the best destruction is achieved with the longest duration of the experiment, in the presence of hydrogen peroxide and reaches 99%. The ozonation rate constants are calculated.

Keywords: ozonation, destruction, pyrocatechin, resorcinol, hydroquinone, hydrogen peroxide, water treatment.

## Введение

На данный момент актуальной проблемой является деструкция органических веществ. Большая их часть обладает высокой устойчивостью к окислению, что делает традиционные методы очистки сточных вод не эффективными. Промышленные сточные воды, содержащие фенолы, выделяются в отдельную группу и подлежат строгому контролю. Это связано с токсичностью и высокой восстановительной способностью фенолов, особенно многоатомных. Превышение ПДК фенолов приводит к нарушению естественных взаимосвязей и экологического равновесия в водоемах. Фенолы в водах могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. Они химически нестойки и подвергаются в водной среде активному распаду. Процесс самоочистки воды от фенолов протекает по пути биохимического окисления под влиянием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами [1]. Быстрее всех разрушается собственно фенол. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления.

В связи с этим, для очистки воды от многоатомных фенолов целесообразно использовать методы, основанные на реакциях окислительной деструкции, называемые усовершенствованными окислительными процессами – Advanced Oxidation Processes (AOPs) [2]. Одним из таких окислительных процессов является озонирование [3-4] в комбинации с пероксидом водорода.

Реакция взаимодействия органических загрязнителей воды с озоном имеет очень сложный механизм. Это объясняется тем, что реакция

проходит непосредственно с молекулами озона, а может проходить со свободными радикалами, которые образуются в процессе его разложения. Механизм окислительной деструкции озона обусловлен дипольностью молекулы озона. Дипольность фиксируется на заряженных частицах и разрывает двойные связи с образованием окисленных форм. Схема деструкции фенола представлена на рис. 1.

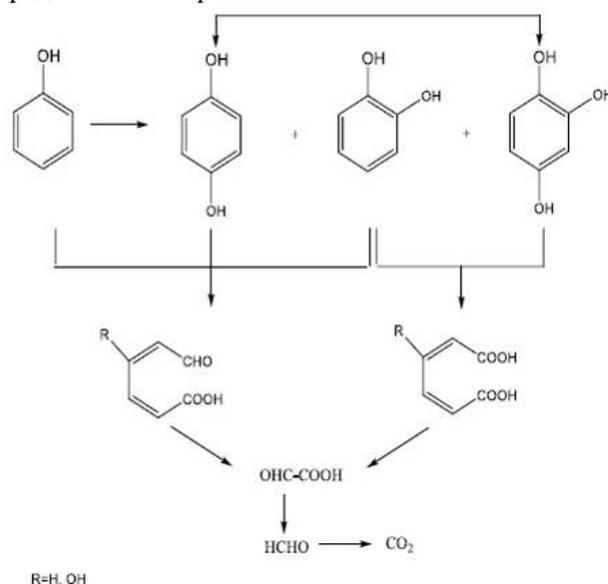
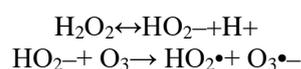
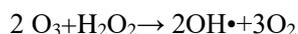


Рисунок 1. Схема деструкции фенола

Пероксид водорода реагирует с озоном, когда он находится в виде анионов,  $\text{HO}_2^-$ . Скорость реакции системы  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  зависит от исходной концентрации обоих окислителей:



Взаимодействие озона с недиссоциированным пероксидом водорода незначительно. Реакция продолжается по косвенному пути, описанному выше, и образуются ОН-радикалы. В итоге из двух молекул озона образуются два ОН•:



Целью данной работы была оценка возможности применения метода озонирования для деструкции двухатомных фенолов на примере резорцина, гидрохинона и резорцина.

### Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны модельные растворы пирокатехина, резорцина, гидрохинона. Для количественного определения содержания их в пробе использовали фотометрический метод с образованием окрашенного соединения с 4-аминоантипирином в присутствии персульфата аммония при pH = 10,0 ± 0,2 [5]. Объем 3% пероксида водорода на 100 мл пробы составлял 0,4 мл.

Табл. 1. Структурные характеристики объектов исследования

| № | Название АФС | Химическое название действующего вещества               | Брутто-формула                      | Структурная формула |
|---|--------------|---|-------------------------------------|---------------------|
| 1 | Пирокатехин  | 1,2-дигидроксибензол                                    | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ |                     |
| 2 | Резорцин     | резорцинол, 1,3-дигидроксибензол, мета-дигидроксибензол | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ |                     |
| 3 | Гидрохинон   | пара-дигидроксибензол, бензол-1,4-диол, хинол           | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ |                     |

Исследования по окислительной деструкции модельных растворов двухатомных фенолов (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) объемом 100 мл проводили на лабораторной озонирующей установке XR-ZJ-1GT мощностью 10 Вт, представленной на рис. 2. Производительность установки – 1000 мг/ч. Напряжение сети 220 В (частота 50 Гц). Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2.5 мг  $\text{O}_3$  на 1 л воздуха в минуту. Время озонирования варьировали от 2 до 20 мин.

### Экспериментальная часть

На рис. 3 представлены зависимости эффективности окисления от времени озонирования.

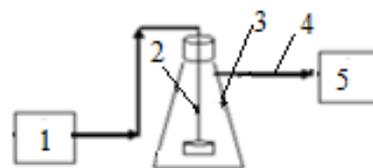


Рис. 2. Схема лабораторной установки по озонированию фенолов  
1 – генератор озона (XR-ZJ-1GT), 2 – распределитель озона, 3 – реактор, 4 – отвод остаточного озона, 5 – сосуд с гопкалитом для разложения озона

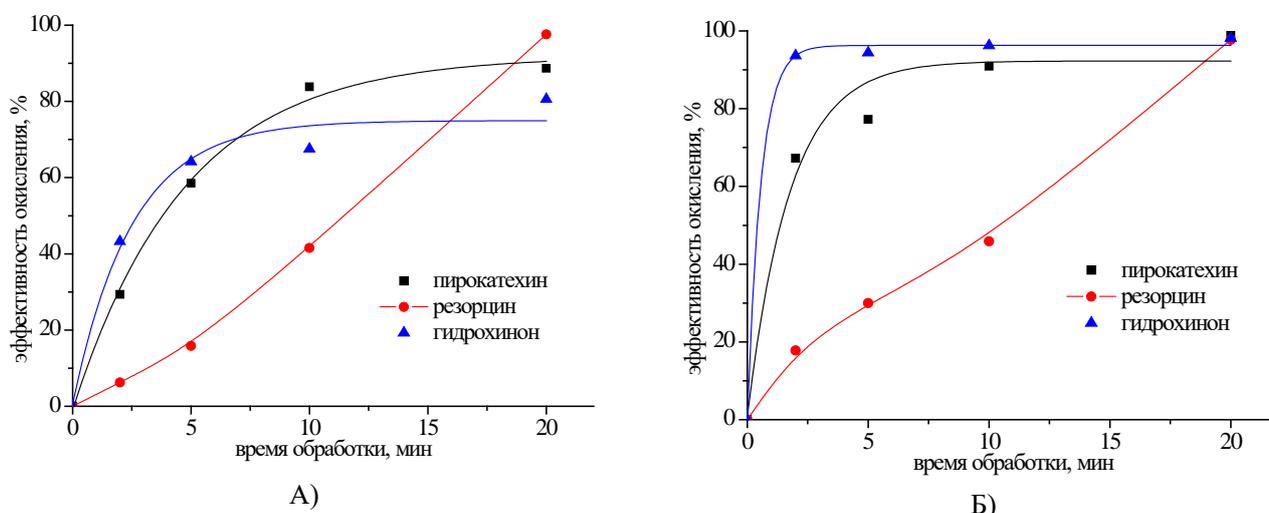


Рис. 3. Зависимость эффективности окисления двухатомных фенолов от времени озонирования  
А) – озонирование ( $\text{O}_3$ ), Б) – комбинация озонирования и пероксида водорода ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Эффективность очистки при применении озонатора и комбинации  $O_3/H_2O_2$  для модельных стоков всех трех веществ оказалась больше 90 % при 20 мин озонирования (рис. 4). Из приведенных результатов видно, что введение микродобавок пероксида водорода позволяет существенно интенсифицировать процесс озонирования. Уже через две минуты озонирования концентрация фенолов уменьшается до значений 1,16 мг/л – для гидрохинона, 5,97 мг/л – для пирокатехина. Исключение составил резорцин, его полное окисление происходило в течение 10-20 минут проведения эксперимента. Резорцин более устойчив к окислению озонем.

На примере резорцина ниже (рис. 4) представлены графики определения порядка реакции озонирования.

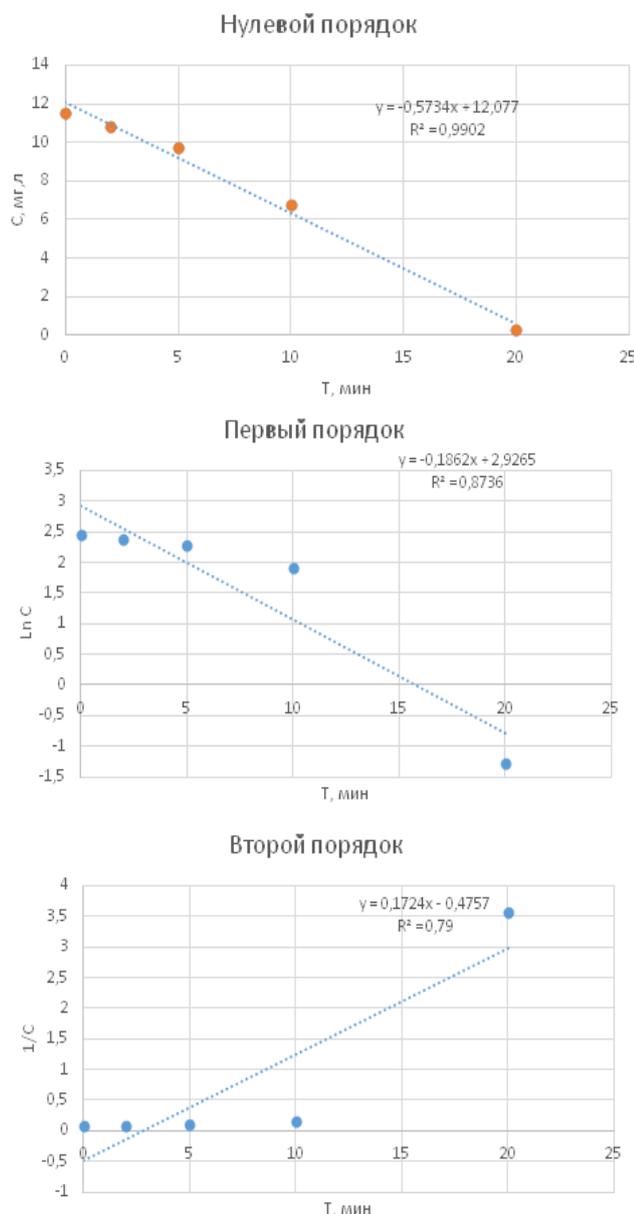


Рис. 4. Определение порядка реакции озонирования резорцина

Согласно выведенному уравнению прямой нулевого порядка, константа скорости реакции равна

$0,5734 \text{ мин}^{-1}$ . При протекании необратимой реакции нулевого порядка, запишем:

$$t = (C - C_0) / k$$

где  $k$  – константа скорости фотоокисления мг/л·мин;  $C_0$  – начальная концентрация резорцина, мг/л;  $C$  – конечная концентрация резорцина, мг/л

Предположим, что фотоокисление резорцина необходимо осуществить до 0,001 мг/л (ПДК по фенолу). Начальная концентрация резорцина 10 мг/л, тогда можно рассчитать время, за которое произойдет полное окисление резорцина до заданных норм.

$$t = (10 - 0,001) / 0,5734 = 17,44 \text{ мин}$$

Следовательно, для полного окисления резорцина методом озонирования потребуется около 18 минут.

Следует отметить, что кинетика разложения пирокатехина и гидрохинона идет по псевдопервому порядку, поскольку при построении подобных зависимостей (рис. 4) концентрации пирокатехина/резорцина от времени озонирования с помощью метода наименьших квадратов для каждой кривой коэффициент аппроксимации был выше.

### Заключение

На основании полученных экспериментальных данных, видно, что наиболее глубокая деструкция была достигнута при максимальном времени проведения эксперимента. Определено, что пероксид водорода проявляет высокую каталитическую активность в деструкции модельных водных растворов данных двухатомных фенолов при данной концентрации. В заключение можно сделать вывод о высокой эффективности применения озонирования, а также о целесообразности применения пероксида водорода в качестве катализатора.

### Список литературы

1. Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудакова Л.В. Селективное цветометрическое определение двухатомных фенолов в водоемах // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – №. 4. – С. 41-45.
2. Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., Krutchinina N.E. Photodegradation of tetracycline in presence of  $H_2O_2$  and metal oxide based catalysts. Journal of Water Process Engineering 2021. Vol. 39, P. 10-16.
3. Ivantsova N.A., Panicheva D.A., Kuznetsov O.Yu. Oxidative Destruction of Phenol in Aqueous Solution by Cotreatment with UV Radiation and Hydrogen Peroxide. High Energy Chemistry 2020. Vol. 54. № 1, P. 13-18.
4. Шейнкман Л.Э., Савинова Л.Н., Дергунов Д.В., Тимофеева В.Б. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод // Экология и промышленность России. 2015. №6. С. 32-36.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.

УДК 577.15.08+606.61

Шевченко А.Т., Ванюшенкова А.А., Панюкова Н.С., Пузанова Н. Д., Белов А.А.

## ДЕЙСТВИЕ НА КОЛЛАГЕН РАЗЛИЧНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ. ЛИДОКАИН

**Ванюшенкова Анна Алексеевна** - магистр 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Шевченко Алла Тарасовна** – бакалавр 2-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Панюкова Наталья Сергеевна** – инженер подразделения Центр коллективного пользования им. Д.И. Менделеева;

**Пузанова Надежда Даниловна** - инженер подразделения Центр коллективного пользования им. Д.И. Менделеева;

**Белов Алексей Алексеевич** - д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, ABelov2004@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние лидокаина на коллаген, как на модель кожи человека, в условиях, моделирующих гнойную рану.*

*Было установлено, что помещение нативного коллагена в модельную среду не оказывает существенного влияния на его третичную структуру. Кроме того, было показано, что введение лидокаина также не способствует процессам деструкции коллагенового волокна.*

**Ключевые слова:** лидокаин, коллаген, инактивация фермента, препараты для ранозаживления

## VARIOUS THERAPEUTIC AGENTS' ACTION ON COLLAGEN. LIDOCAINE

Shevchenko A.T., Vaniushenkova A.A., Panyukova N.S., Puzanova N.D., Belov A.A.\*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*e-mail: ABelov2004@yandex.ru

*The effect of lidocaine on collagen, as a model of human skin, was studied under conditions simulating a purulent wound. It was found that the placement of native collagen in a model medium does not significantly affect its tertiary structure. In addition, it was shown that the addition of lidocaine also does not come up with the destruction of collagen fibers.*

**Keywords:** lidocaine, collagen, inactivation of the enzyme, wound healing dressings.

### Введение.

Применение энзиматического метода при лечении ран, т.е. удаление девитализированных тканей с помощью ферментов и полиферментных препаратов, является наиболее эффективным и при этом наименее болезненным для пациентов. Протеолитические ферменты, которые являются наиболее лабильной составляющей комплексных препаратов, сегодня используют для очищения девитализированных тканей [1]. Большая часть известных протеаз (трипсин, химотрипсин и пр.) не обладает высокой специфичностью к нативному (не денатурированному) коллагену. Нативный коллаген не гидролизуется обычными пептидгидролазами. Основным фермент его катаболизма - коллагеназа, которая расщепляет пептидные связи в определённых участках спирализованных областей коллагена. Коллагеназа относится к числу немногих протеолитических ферментов со специфическим действием на коллагеновые волокна. Коллагеназа обладает высокой специфичностью, она перерезает тройную спираль коллагена в определённом месте, примерно на 1/4 расстояния от С-конца, между остатками глицина и лейцина (или изолейцина). Образующиеся фрагменты коллагена растворимы в воде, при температуре тела они спонтанно денатурируются и становятся доступными для действия других протеолитических ферментов. Коллаген составляет около 25% от общей массы всех белков организма и является основным белком соединительных тканей [2]. Так же коллаген, является основным фибриллярным белком межклеточного матрикса. Молекула нативного (не

денатурированного) коллагена представляет собой три полипептидных цепи закрученных в тройную суперспираль. Коллаген - это очень стабильный белок в нормальных здоровых условиях. Деградация коллагена может протекать по-разному, но в целом считается, что существуют две возможности: внутриклеточная и внеклеточная. При денатурации коллагена происходит разрушение волокон и раскручивание тройных спиралей макромолекул с образованием случайных клубков полипептидных цепей (желатина). Разрушение упорядоченной структуры коллагена сопровождается его усадкой, потерей двойного лучепреломления и коллаген становится подвержен действию различных протеолитических ферментов [2,3]. Структура коллагена очень стабильна из-за внутримолекулярных водородных связей между глицином в соседних цепях. В литературе было показано [2,3], что многие электролиты нарушают нативную структуру коллагена, за счет предотвращения образования водородных связей и (или) из-за изменения структуры воды в непосредственной близости от этих участков. Обратимая денатурация – ренатурация или ренактивация – это процесс, при котором денатурированный белок, после удаления денатурирующих веществ вновь самоорганизуется в исходную структуру с восстановлением биологической активности.

### Экспериментальная часть.

Быстрое и успешное проникновение терапевтических агентов (ТА) в кровотоки, а в дальнейшем - в различные ткани, органы человека возможно благодаря использованию в разработанных препаратах различных

вспомогательных веществ, биополимеров. Некоторые ТА могут вызывать временную (обратимую) денатурацию природного коллагена, в частности-коллагена кожного покрова. В результате, может наблюдаться «разъедание» кожи, что связано с влиянием неспецифических ферментов на денатурированную форму коллагена (на мертвые фрагменты белка).

В нашем исследовании для определения изменений, происходящих в препаратах коллагена под воздействием температурного фактора, воздействия среды, моделирующей гнойную рану (37°C, фосфатный буферный раствор (ФБ) pH 6,2), а также при введении терапевтических агентов (ТА) были получены данные УФ-Вид спектрофотометрии.

Измерения выполнялись с помощью регистрирующего спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 (Япония). На рис.1 представлены данные о взаимодействии лидокаина и коллагена в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C при различном времени выдержки (до 72 часов). Из полученных данных видно, что химическое взаимодействие между молекулой коллагена и лидокаином отсутствует. А именно, отмечается отсутствие сдвигов и полная аддитивность спектров.

Для более подробного изучения видоизменения структуры коллагена при описанных выше условиях был проведен ряд исследований методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 с приставкой НПВО (Thermo Scientific, США) в диапазоне 550 - 4000 см<sup>-1</sup>, где в качестве оптического материала использовался кристалл из селенида цинка. Исследования по методу ИК-спектроскопии выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева. Данные, полученные в ходе ИК-спектроскопии представлены на рисунках 2-3.

Анализ данных ИК-спектроскопии проводился по основным, характеристическим пикам коллагена, а именно по амиду А (3434–3293 см<sup>-1</sup>), амиду В (2950–2919 см<sup>-1</sup>), амиду I (1718–1641 см<sup>-1</sup>), амиду II (1540–1549 см<sup>-1</sup>) и амиду III (1250–1240 см<sup>-1</sup>) [6]. Из литературы известно [6], что глобальные изменения в третичной структуре коллагенового волокна детектируются при соотношении величин поглощения амида III и характеристической полосы на 1456 см<sup>-1</sup>. В

нормальных условиях данное соотношение равно 1,0/колеблется в пределах погрешности измерительного прибора; при деструктивных процессах, затрагивающих третичную структуру микрофибриллы, данное значение стремится к 0.

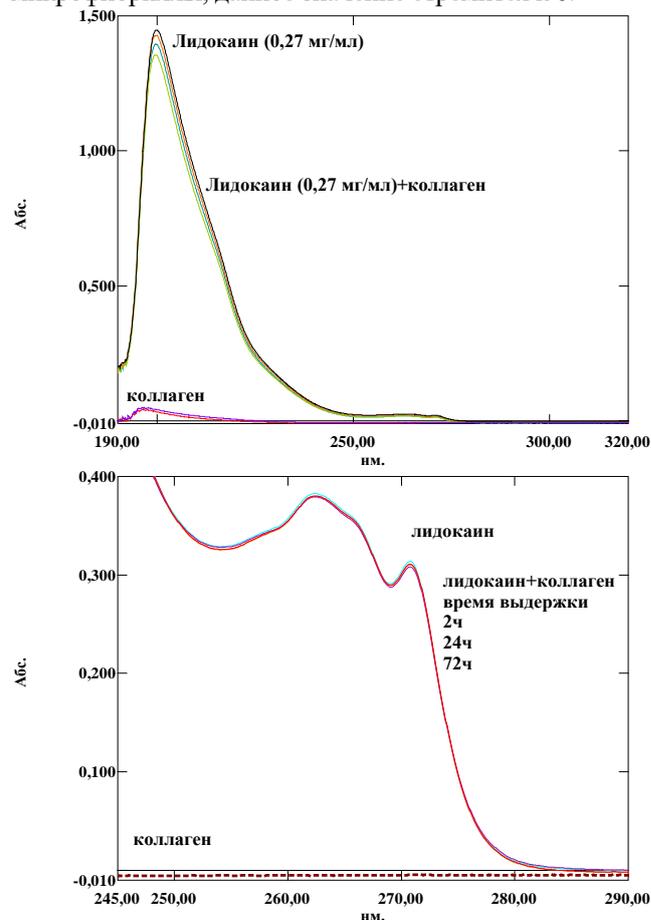


Рис.1. УФ-вид спектры коллагена и лидокаина в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C.

Данное явление объясняется тем, что пик амида III является комбинацией пиков C-N-валентных колебаний и N-H-деформации амидных связей, а также поглощения, возникающего из вращательных колебаний CH<sub>2</sub>-группы глицинового скелета и боковых цепей пролина, в то время как волновое число 1456 см<sup>-1</sup> определяет наличие вращательного колебания C-H-групп.

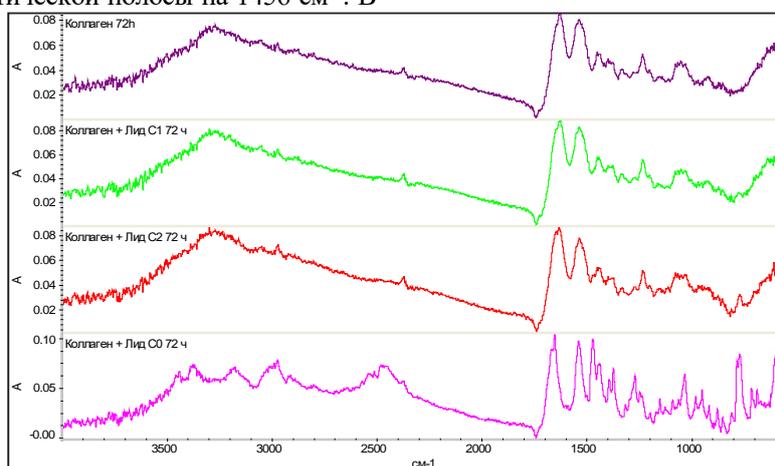
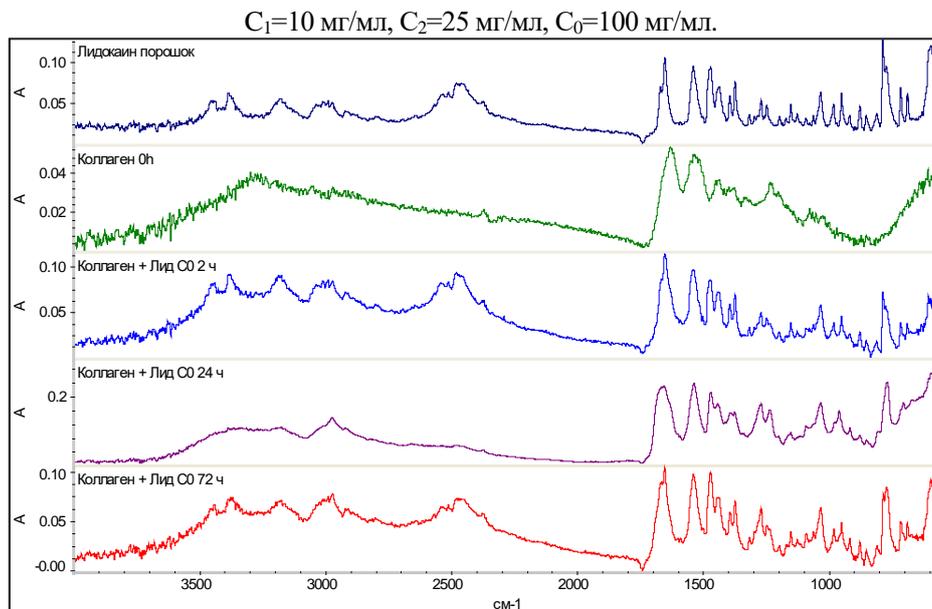


Рис.2. ИК-спектры коллагена и лидокаина с различными концентрациями в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C, 72ч, где



**Рис.3.** ИК-спектры коллагена, лидокаина с концентрацией 100 мг/мл в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C при различном времени экспозиции.

К факторам нарушения метаболических путей коллагенового синтеза медики относят нарушения, связанные с образованием нетипичных структур за счет неферментативного гликозилирования и смещение суммарного заряда макромолекулы. При этом нарушается общая третичная структура коллагенового волокна [7]. Наличие протеогликанов и областей неспецифического гликозилирования соответствует поглощению при 1100–1000  $\text{см}^{-1}$ .

Кроме вышеперечисленного, из соотнесения спектральных картин детектируется наличие, увеличение и уменьшение количества желатины. В норме, в спектральной картине нативного коллагенового волокна отсутствует характеристический пик в области 800  $\text{см}^{-1}$ , наличествующий в спектрах деструктурированных форм [8].

Из полученных данных (рис.2.-рис.3.), видно, что при введении лидокаина в систему не происходит значительных колебаний соотношения величин поглощения амида III и характеристической полосы на 1456  $\text{см}^{-1}$ . Это указывает на сохранение третичной структуры коллагеновой спирали. При этом, при вычитании пика на 800  $\text{см}^{-1}$ , характерного субстанции лидокаина, из спектральной картины композиции коллаген-лидокаин, отмечается отсутствие увеличения количества желатины.

Также, для уточнения полученных данных был проведен ряд экспериментов с использованием нингидриновой методики. Согласно полученным данным, экспозиция коллагена в модельных условиях, а также в присутствии лидокаина в течение 48 часов не оказывает существенного влияния на его структуру.

#### Заключение

Из полученных данных следует, что помещение нативного коллагена в модельную среду не оказывает существенного влияния на его третичную структуру (37°C, фосфатный буферный раствор (ФБ) pH 6,2). Кроме того, было показано, что введение лидокаина в концентрации, в 10 раз превышающей

используемую в медицинских целях, не способствует процессам деструкции микрофибрилл коллагенового волокна, а также не воздействует на его деструктурированную часть – желатину.

#### Список литературы

- [1] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.
- [2] Игнатъев Н.Ю., Аверкиев С.В., Соболев Э.Н., Лунин В.В. Денатурация коллагена II в хрящевой ткани при термическом и лазерном нагреве //Ж. физ.химии, 2005, Т. 79, № 8, С. 1505–1513.
- [3] Ruud A. Bank, Marianne Krikken, Bob Beekman A simplified measurement of degraded collagen in tissues application in healthy, fibrillated and osteoarthritic cartilage // Matrix Biology 1997, Vol.16, pp. 233-243.
- [4] Майорова А.В., Сысуев Б.Б., Иванкова Ю.О., Ханалиева И.А. Коллагеназы в медицинской практике: современные средства на основе коллагеназы и перспективы их совершенствования //Фармация и фармакология. 2019;7(5):260-270. DOI:10.19163/2307-9266-2019-7-5-260-270
- [5] Биохимия: учебник для вузов/ под ред. Е.С.Северина - 5-е изд., - 2009. - 768 с.
- [6] Пивненко Т. Н. и др. Влияние ультразвуковой и ферментативной обработки на процесс деполимеризации коллагена //Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана. – 2018. – С. 91-96.
- [7] Shi L. et al. Advanced glycation end productions and tendon stem/progenitor cells in pathogenesis of diabetic tendinopathy //World Journal of Stem Cells. – 2021. – Т. 13. – №. 9. – Р. 1338.
- [8] Пчелин В.А., Салимов М. А. О взаимодействии желатины с формальдегидом. //Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1. – №. 5. – С. 682-687.

УДК 577.15.08+606.61

Шокодько М.И., Ванюшенкова А.А., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Белов А.А.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ СОЗДАНИИ НОВЫХ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАНОЗАЖИВЛЕНИЯ

**Шокодько Мария Игоревна**, бакалавр 3-го года обучения кафедры биотехнологии;

**Ванюшенкова Анна Алексеевна**, магистрант 2-го года обучения кафедры биотехнологии;

**Побережный Даниил Юрьевич**, аспирант кафедры биотехнологии;

**Калёнов Сергей Владимирович**, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии;

**Белов Алексей Алексеевич**, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии; \*abelov2004@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрены взаимодействия ионов серебра (азотнокислый раствор), а также неорганических и биогенных наночастиц серебра, обладающих биоцидной активностью, с растворами применяемых в медицине протеаз. Проверена биоцидная активность изучаемых препаратов серебра с помощью микроплашетов (в течение 48 часов) и метода колодцев на твердых агаризованных средах.*

*Ключевые слова: материалы для ранозаживления, наночастицы серебра, антибактериальное действие, бионанотехнология, ферменты-гидролазы.*

## THE APPLICATION OF BIOGENIC SILVER NANOPARTICLES IN THE CREATION OF NEW BIOMEDICAL MATERIALS FOR WOUND HEALING

Shokodko M.I., Vanushenkova A.A., Poberezhny D.Yu., Kalenov S.V., Belov A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the interaction of silver ions (nitric acid solution), as well as inorganic and biogenic silver nanoparticles with biocidal activity, with solutions of proteases used in medicine. The antibacterial effect of regarded types of silver was proved using microplate within 48 hours and agar diffusion method.*

*Key words: wound healing compounds, silver nanoparticles, antibacterial effect, bionanotechnology, hydrolase enzymes.*

### Введение

Бактериальное заражение – не редкость в медицине. Все раны, полученные в нестерильных условиях, являются инфицированными. Рост бактериальной флоры в ране провоцирует развитие воспалительного процесса, сопровождающегося повышением местной температуры, гиперемией, болью и нарушением функции части тела, на которой находится рана. Частота развития инфекционных осложнений остается весьма значительной и достигает в целом 45% [1].

В настоящее время для решения данной проблемы создается множество бактерицидных препаратов. Учитывая различную антибиотикорезистентность микрофлор, выбор средства становится все труднее и труднее. Одним из решений сложившейся ситуации могут быть наночастицы серебра. Из литературных данных известно, что у них есть ряд преимуществ: многоуровневый противомикробный эффект (антибактериальный, антигрибковый, антивирусный), медленное развитие резистентности, более низкий уровень токсичности по сравнению с аналогами схожего типа воздействия, а также противовоспалительные, репаративные свойства (регулирование активности ряда про- и противовоспалительных цитокинов) [2].

Потенциал применения наночастиц серебра распространяется на такие отрасли их применения как очистка сточных и питьевых вод, производство лакокрасочных и дезинфицирующих средств. В

совокупности с нитридом бора они могут использоваться как катализатор для окисления метанола, что важно в сфере зеленой энергетики, или как адресный лиганд в процессе противораковой терапии с помощью направленного транспорта лекарств [3].

Кроме того, наночастицы серебра являются компонентами для изготовления бактерицидных текстильных материалов, которые позволяют добиваться различных эффектов терморегуляции тела человека, повышают эффективность работы кислородно-транспортной системы организма, поддерживают водно-жировой баланс, стимулируют работу иммунной системы, обмен веществ и регенерацию клеток [4].

В ряде случаев наночастицы серебра обладают даже более выраженным антибактериальным эффектом, нежели ионы серебра. Ионное серебро, попадая в большинство биологических сред, образует нерастворимые соли, выпадающие в осадок, что приводит к потере биоцидной активности. Наночастицы серебра, особенно если они стабилизированы, обладают большей устойчивостью и могут находиться в действующем виде более длительное время, тем самым обеспечивая пролонгацию действия. Наночастицы серебра прикрепляются к поверхности бактериальной клеточной стенки и нарушают ее важнейшие функции, такие как проницаемость и дыхание. Образованные из наночастиц серебра ионы серебра ингибируют дыхательные ферменты, способствуя

синтезу активных форм кислорода, которые повреждают бактериальную клетку. Высокое сродство наночастиц серебра к бактериальной клеточной стенке может быть вызвано присутствием в белках клеточной стенки тиольных групп, с которыми связываются ионы серебра. На поверхности бактериальной клеточной мембраны образуются «ямки», наблюдается перфорация клеточных стенок. В результате происходит значительное увеличение проницаемости оболочки, ведущее к неконтролируемому транспорту через мембрану и, в конце концов, к гибели клеток [5].

Для максимального комплексного воздействия на очаг инфекции и заживления ран, в разрабатываемом препарате для лечения гнойно-некротических ран должны быть ферменты-гидролазы для очищения раневого ложа от нежизнеспособных клеток, биоциды для предотвращения микробного заражения, а также антиоксиданты и обезболивающие средства. Создание многоцелевых перевязочных лечебных материалов для ран и ожогов позволяет заменить прием нескольких средств, способствующих ранозаживлению, уменьшить нагрузку на организм человека за счет комплексной терапии и снизить риски возникновения осложнений при несовместимости с другими лекарственными веществами при раздельном применении, поэтому исследование свойств и синтез материалов на основе модифицированной целлюлозы с иммобилизованными ферментами, антиоксидантами и антисептиками является очень актуальной проблемой в современной медицине [6].

### Экспериментальная часть

Ранее было исследовано влияние различных форм серебра на протеазы, используемые в медицине в 0,2М ацетатном буферном растворе при pH 6,2 (pH гнойной раны в начальный момент заживления), при различном времени совместного выдерживания [7]. В настоящей работе изучали влияние на биоцидность полученной композиции серебра при добавлении фермента или стабилизатора (хитозана). В качестве тест-культур использовались штаммы *St. Aureus*. Биоцидное действие разрабатываемых композиций анализировали при помощи 96-луночного планшета или на твердой агаризованной среде методом колодцев. Были использованы ферменты: протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба (ПК), трипсин (Тр) крупного рогатого скота (КРС), бромелаин (Брм), химопсин (Хмп) КРС или папаин (Пап). Использовали неорганические НЧ серебра препарат (Argentum, PlantoSys, Нидерланды) или НЧ синтезировали добавлением боргидрида натрия в раствор нитрата серебра и стабилизатора при интенсивном перемешивании. В качестве стабилизатора мы использовали арабиногалактан. Количество наночастиц в растворе рассчитывали из оптической плотности раствора используя [7,8]

(значение коэффициента молярной экстинкции ( $\epsilon$ , л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>) принимали =  $2 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}}$ ).

Были проведены микробиологические исследования использованных концентраций ионов серебра и наночастиц серебра с помощью микрометода и метода колодцев. В результате установлено наличие биоцидных свойств в растворах, полученных после взаимодействия различных форм серебра с исследованными ферментами. Методом колодцев была проверена антибактериальная активность препаратов серебра и ферментов к патогенной микрофлоре (*Staphylococcus aureus* и *Bacillus cereus*) (рис. 1). Предварительно на поверхность агаризованной среды помещают полый цилиндр диаметром 8,0 мм, что позволяет создать колодцы заданной глубины и диаметра. После засева в колодцы помещался исследуемый раствор. В качестве объектов сравнения используют стерильную дистиллированную воду. Посевы инкубировались при температуре 37°C в течение 24 часов.

Оценку результатов производили путем сравнения размеров зон задержки роста микроорганизмов, вызванными растворами препаратов серебра. Концентрация клеток была определена по микрометоду Коха и составила  $10^6$  КОЕ/мл, что соответствует обсемененности гнойной воспалительной раны, переходящей в сепсис.

Полученные результаты для препаратов наночастиц серебра (препарат Argentum, PlantoSys, Нидерланды) различной концентрации представлены на рисунке 1. Аналогичные данные были получены для всех исследованных препаратов серебра.



Рис. 1 *Staphylococcus aureus*, выращенный на твердой агаризованной среде

Также биоцидное действие препаратов серебра изучалось с помощью 96-луночного планшета. В питательную среду (L-бульон, Кинг) вносили инокулят культуры и инкубировали на термостатируемом шейкере Thermo-Shaker PST-

60Н1-4, BioSan, при 320 об/мин при 37 °С в течение 24 часов. Полученную культуру клеток разбавляли в 1000 раз. В лунки планшета вносили 20 мкл культуры, 80 мкл стерильной питательной среды и 100 мкл исследуемых образцов. Через каждые 2 часа проводили измерения оптической плотности при длине волны 505 нм на фотометре для микропланшетов iMark фирмы Bio-Rad Lab. Inc., USA в течение 24 часов.

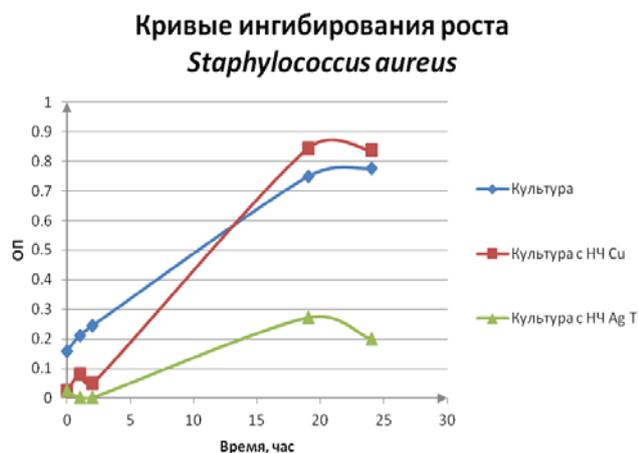


Рис. 2 Сравнение кривых ингибирования роста культуры *Staphylococcus aureus* ( $c=2 \cdot 10^4$  КОЕ/мл) наночастицами серебра (НЧ Ag  $c=15$  мг/мл) и меди (НЧ Cu  $c=25$  мг/мл)

Как видно из полученных данных, НЧ серебра практически полностью ингибируют рост патогенной микрофлоры при концентрации 0,07М. Как нами было установлено ранее азотнокислое серебро [7] полностью ингибирует использованные ферменты при концентрации  $10^{-6}$ М (для ПК) или  $10^{-4}$ М (для Тр).

### Заключение

В результате исследований была установлена возможность использования медицинские протеазы и биогенные наночастицы серебра в концентрации, превышающей концентрацию растворов

азотнокислого серебра, инактивирующих исследованные ферменты.

### Список литературы

1. Левчук И. П., Костюченко М. В. Антибактериальные препараты для местной терапии ранений различной этиологии //Русский медицинский журнал. Медицинское обозрение. – 2018. – Т. 2. – №. 2-2. – С. 64-68.
2. Булыга Л. А. Исследование влияния гелей с наночастицами серебра на процесс заживления раны //Международный студенческий научный вестник. – 2015. – №. 2-2. – С. 206-207.
3. Firestein K. L. et al. BN/Ag hybrid nanomaterials with petal-like surfaces as catalysts and antibacterial agents //Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 250-261.
4. Савадян Э. Ш., Мельникова В. М., Беликова Г. П. Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков //Антибиотики и химиотерапия. – 1989. – Т. 34. – №. 11. – С. 874-878.
5. Надточенко В. А., Радциг М. А., Хмель И. А. Антимикробное действие наночастиц металлов и полупроводников //Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №. 5-6. – С. 37-46.
6. Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.
7. Шокодько М.И., Побережный Д.Ю., Каленов С.В., Белов А.А. Влияние препаратов серебра на ферментативную активность протеаз // Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2021, т. XXXV, №12(247), с.161-163.
8. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 3, с.20-30.

УДК 57.088

Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛТОЧНЫХ БЕЛКОВ

Юдина Алеся Николаевна – магистрант 2-го года обучения кафедры биотехнологии; a.n.yudina@yandex.ru.  
Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; aak28@yandex.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В статье рассмотрены функциональные свойства обезжиренного желточного остатка, полученного в результате поэтапного выделения IgY и лецитина из яичного желтка. Рассмотрена возможность использования данного субстрата в качестве перспективного компонента питательной среды для выращивания бактерий р. Bacillus.*

*Ключевые слова: желточные белки, функциональные свойства, яичный лецитин, IgY*

## FUNCTIONAL PROPERTIES OF EGG YOLK PROTEIN BY-PRODUCTS

Yudina A.N., Krasnoshtanova A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses functional properties of lipid-free yolk by-product obtained after two-step procedure of IgY and lecithin isolation from egg yolk. It was proposed the ability of its application as a prospective substrate for nutritive medium to grow bacterium р. Bacillus.*

*Key words: egg yolk proteins, functional properties, egg lecithin, IgY*

### Введение

Желточные белки составляют 16-17% от общей массы желтка и являются его важными компонентами. Белки в желтке образуются из печени и транспортируются в яичники в связанном с липидами состоянии. Фосвитин и липовителлин являются двумя основными белками желтка, которые образуются при гидролизе вителлогенина и играют решающую роль в связывании металлов для обеспечения микроэлементами эмбриона [1-3]. Яичный желток является одним из наиболее распространенных источников для извлечения лецитина, широко используемого в пищевой промышленности и косметологии. После извлечения лецитина остается белковая часть желтка, представляющая дополнительный интерес в рамках комплексной переработки яичных компонентов. Желточные белки, благодаря разнообразному составу, обладают множеством полезных свойств, среди которых можно выделить антиоксидативную, противовоспалительную, иммуномодулирующую и антибиопленочную активности [4]. В литературе встречаются данные о возможности получения биологически активных пептидов на основе гидролизатов обезжиренного желточного белка. Следствием протеолитического действия ферментов является изменение молекулярной конформации нативного белка и получение функциональных и биологически активных продуктов, которые широко используются в питании в качестве добавок к напиткам и детским смесям, фармацевтических ингредиентов и улучшителей консистенций пищевых продуктов. Свойства таких продуктов, главным образом, зависят от степени гидролиза исходных белков. Так, к примеру, такие функциональные свойства, как растворимость, гелеобразование, жиро-

и водоудерживающая способности (ВУС, ЖУС), эмульгирующая (ЭС) и пенообразующая (ПС) способности, наиболее четко наблюдаются после проведения неполного (ограниченного) гидролиза. Белковые гидролизаты с низкой степенью гидролиза (<10%) применяют в пищевой промышленности в качестве улучшителей консистенции продуктов питания, глубоко гидролизованные белковые изоляты применяют как протеиновые добавки или специализированное диетическое питание [8-12].

Однако яичные белки, полученные после проведения процедуры экстракции лецитина органическим растворителем из желтка, характеризуются узким диапазоном биологической и функциональной ценности ввиду процессов денатурации. Исходя из полученных результатов, было установлено, что из постэкстракционного желточного белка не является возможным извлечь биологически ценный компонент IgY, так называемые желточные антитела, общее содержание которых превышает 100 мг на одно куриное яйцо [5]. Иммуноглобулины Y широко используются в последние десятилетия в качестве средства для эффективной иммунодетекции биомолекул in vivo. Благодаря многообещающим новым подходам существует перспектива для дальнейшего использования IgY-технологии по функциональным, практическим и этическим соображениям, связанным с уникальными свойствами IgY, высокоэффективным выделением большого количества специфических IgY из яичного желтка и отсутствием причиняющей вред процедуры забора крови у животных [6].

Сегодня IgY используются для лечения бактериальных и вирусных инфекций. Желточные антитела обладают хорошей переносимостью и могут входить в состав рациона диетического питания для

людей, страдающих аллергией на яичный белок, поскольку очищенные IgY не содержит остаточных следов яичного альбумина. Системное местное введение IgY способно оказывать профилактическое действие в отношении таких заболеваний как ротавирусная инфекция, трансмиссивный гастроэнтерит свиней (ТГЭС), пародонтит, синегнойная инфекция, язвенная болезнь, гастрит, коронавирусная инфекция (COVID-19) и др.

Данное основание послужило причиной разработки комплексной технологии, предполагающей поэтапное выделение биоактивных субстанций из яичного желтка, минуя риски их деструкции под действием органических растворителей. В результате проведения процедуры извлечения IgY из яичного желтка был получен липидно-протеиновый матрикс, из которого впоследствии выделили лецитин, а на заключительном этапе проводили исследования по установлению набора функциональных свойств, присущих обезжиренному желточному белку, не содержащему IgY.

Таким образом, целью данного исследования является изучение функциональных свойств протеинового остатка, полученного после извлечения IgY и лецитина из яичного желтка.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе были использованы куриные яйца, обладающие соответствующими техническими требованиями ГОСТа 31654-2012: влажность – 84%, содержание жира в желтке – 32,6%, сырого протеина в белке – 10,6%, в желтке – 16,6%, фосфолипидов в желтке – 29,6%.

Согласно предыдущим исследованиям первоначально проводили этап извлечения IgY, подразумевающий проведение специфической преципитации водорастворимой фракции (ВФ), содержащей IgY, солями хлорида натрия. Так, нативную желточную массу смешивали с эквивалентным объемом фосфатного солевого буфера (рН 7,4), после чего полученную смесь в 7 раз разбавляли доведенной до рН 5,0 дистиллированной водой. Далее желточный раствор замораживали при  $-20^{\circ}\text{C}$  в конической воронке. По истечении времени замораживания твердую желточную массу оставляли при комнатной температуре для индуцирования процесса самопроизвольного оттаивания через складчатый фильтр, чтобы декантировать липиды и липоподобные соединения посредством фильтрации. В результате процедуры получили прозрачную водорастворимую фракцию (ВФ), далее подвергавшую специфической преципитацией солями хлорида натрия в концентрации 10 мас %, а также задержанный на фильтре липидно-протеиновый матрикс. Солевою водорастворимую фракцию (ВФ) далее очищали и концентрировали путем ультра- и диафильтрации. В итоге получили IgY-содержащий концентрат с содержанием белка не менее 12 г/л и чистотой фракции 98% [13-15]. Концентрацию белка

в растворе измеряли посредством колориметрического биуретового метода, а чистоту фракции (отсутствие растворенных солей и примесей) – с помощью метода определения сухого веса образца [17].

Содержание общих жиров в липидно-протеиновом матриксе определяли методом Сокслета [17]. Было установлено, что в липидно-протеиновом матриксе на долю липидных и липоподобных соединений приходится около 38%. Методами инфракрасной спектроскопии и тонкослойной хроматографии было доказано присутствие фосфолипидов в составе матрикса [18]. Именно поэтому вторым этапом работы было решено провести комбинированную ацетоново-спиртовую экстракцию фосфолипидных компонентов, после которой был получен обезжиренный желточный остаток. Микрометодом Кьельдаля [17] было определено в его составе общее содержание белка, равное 18,3%.

Полученный желточный остаток после высушивания при комнатной температуре был проверен на наличие следующих функциональных свойств: влагоудерживающая (ВУС), жироудерживающая (ЖУС), эмульгирующая (ЭС) и пенообразующая (ПС) способности по стандартным методикам [17]. ВУС определяли, исходя из количественной способности воды адсорбироваться в массе исследуемого веществ. ЖУС идентифицировали как максимальное количество добавляемого масла, при котором не наблюдается отделение масляной фазы в процессе испытания. ЭС рассматривали как разницу в удерживании веществом воды и масла в процессе испытания. Для определения ПС определяли высоту столба пены, формирующейся при падении водного раствора исследуемого образца в мерный цилиндр.

Из полученных результатов следует, что максимальное значение ЖУС (г масла/ г белка) равно 0,86.

Данное соотношение определяет отличный показатель ЖУС для применения желточного белка при производстве мясных изделий в качестве регулятора консистенции.

Максимальное значение ВУС (г воды/г белка) составляет 2,3. Данное свойство особо ценно при изготовлении колбас, поскольку от обеспечения гидратации мяса зависят сочность, нежность и вкус продукта.

При исследовании эмульгирующей способности желточного остатка было установлено что его ЭС равна 30%, что в 3 раза выше данного показателя для пшеничных белков. Пенообразующей способностью исследуемая субстанция не обладает.

Таким образом, полученный желточный остаток обладает потенциалом функциональных свойств и может быть применен в качестве эмульгатора для пищевой и кормовой промышленности, способного снизить энергию ПАВ, затрачиваемую на фазовое разделение несмешивающихся фракций.

Другим отличительным свойством такого субстрата является его питательная ценность за счет сравнительно высокого содержания сырого протеина (около 18,3%) по сравнению с другими возможными белок-содержащими полупродуктами смежных производств. Так, на его основе возможно изготовить питательные среды, широко используемые в биотехнологической практике. В частности, заменить доброкачественное мясо крупного рогатого скота, используемое при приготовлении мясо-пептонного бульона (МПБ) на протеиновый желточный остаток.

Для изучения биологических свойств полученного желточного остатка использовали культуру *Bacillus megaterium* 3750 из коллекции кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Из полученного желточного белка готовили питательную среду, обладающую характерным яичным запахом и слабоопалесцирующую по внешнему виду в сравнении с контрольной средой МПБ. Для этого вышеуказанный желточный остаток разводили дистиллированной водой до содержания аминного азота 100 мг%. В состав разведенной питательной основы включали 0,5% хлорида натрия и доводили pH до значения 7,6. Готовые питательные среды стерилизовали в автоклаве при 1 атм в течение 30 мин. Посевной материал вносили в жидкие питательные среды в количестве 1%. Культивирование вели при оптимальной температуре роста  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 24-48 часов. Параметры кинетики роста культуры микроорганизма определяли по характеру роста в жидких средах путем измерения оптической плотности.

Кривая роста микроорганизмов *Bacillus megaterium* 3750 на жидкой среде, содержащей желточный белок, и на МПБ представлена на рисунке 1.

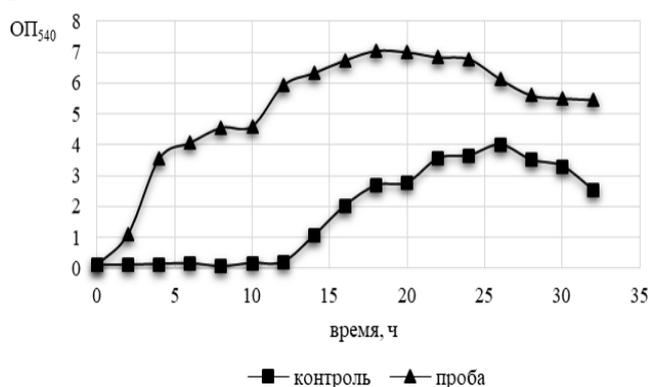


Рисунок 1. – Кривые роста микроорганизма *Bacillus megaterium* 3750 на жидкой среде МПБ (контроль) и среде, содержащей желточный белок (проба)

Из полученных результатов следует, что при культивировании бактерий *p. Bacillus* на среде, содержащей желточный белок, наблюдается значительное сокращение продолжительности лаг-фазы в сравнении с контрольной пробой (с 12 до 1-2 ч). Кроме того, на исследуемой среде наблюдается более высокая скорость роста и накапливается большее количество биомассы. Все это доказывает перспективность замены МПБ на желточный белок.

При этом удельная скорость роста  $\mu$  составляет  $0,07 \text{ ч}^{-1}$ , а время генерации  $g$  равно 9,9 ч. Для контрольной пробы, данные параметры равны  $0,09 \text{ ч}^{-1}$  и 7,7 ч, соответственно. Однако по сравнению с контрольной пробой, исследуемая среда позволяет больше накопить биомассы и обладает существенно менее длительной лаг-фазой, поэтому ее использование является перспективной.

### Заключение

Поиск возможностей для применения обезжиренного желточного остатка является частью разработки технологии глубокой переработки сырья с целью получения биологически ценных компонентов, что позволит повысить рентабельность и экономическую эффективность предприятия. В ходе исследования были проверены функциональные свойства желточного остатка. Среди наиболее ярко выраженных свойств особо выделить ЭС, ВЭС и ЖУС. Данные свойства способны позиционировать полученный полупродукт как потенциальный ингредиент в производстве мясных продуктов для выравнивания консистенции и придания желаемых реологических характеристик. В то же время протеиновый остаток желтка может являться отличным субстратом для роста бактерий *p. Bacillus*.

### Список литературы

- Каплин В.С., Каплина О.Н. IgY-технологии в медицине. Желточные антитела птиц в иммунотерапии // Международные обзоры: клиническая практика и здоровье. - 2016. С. 59-75
- Каплин В.С., Каплина О.Н. IgY-технологии. Желточные антитела птиц // Биотехнология, 2017. – Т.33 №2. С. 29-40
- Комарова З.Б. Получение пищевых яиц с заданными функциональными свойствами / З.Б. Комарова, С.М. Иванов, Д.Н. Ножник, О.П. Шахбазова // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса. Сер. 28, Зоотехния и ветеринария. – 2012. - №4. С. 1-4
- Lee, J. H., Lee, Y., Paik, H. D., & Park, E. Antioxidant and Immune-Modulating Activities of Egg Yolk Protein Extracts. Food science of animal resources. - 2022, No 42, Vol.2. P.321–331
- Wei Nie, Chao Zhao, Xiaoxiao Guo et. al. Preparation and identification of chicken egg yolk immunoglobulins against human enterovirus 71 for diagnosis of hand-foot-and-mouth disease. Analytical Biochemistry. - 2019. Vol.573. P. 44–50
- Karachaliou, C. E., Vassilakopoulou, V., & Livaniou, E. IgY technology: Methods for developing and evaluating avian immunoglobulins for the in vitro detection of biomolecules. World journal of methodology. - 2021. No.11. Vol.5. P.243–262
- Zambrowicz, A., Dąbrowska, A., Bobak, L., & Szotłysik, M. Egg yolk proteins and peptides with biological activity. Postepy higieny i medycyny doswiadczalnej. – 2014. Vol.68. P.1524–1529
- Lee, J. H., Lee, J. E., & Paik, H. D. Immunomodulatory activity of egg yolk protein

hydrolysates prepared by novel two-step hydrolysis: A study of mechanism and stability after in vitro digestion model. Poultry science. – 2022. Vol. 101. No.5

9. White, H. B., Dennison, B. A., Della Fera, M. A., Whitney, C. J., McGuire, J. C., Meslar, H. W., & Sammelwitz, P. H. Biotin-binding protein from chicken egg yolk. Assay and relationship to egg-white avidin. The Biochemical journal. – 1976. No.157 Vol.2 P.395–400

10. Lilienthal, S., Drotleff, A. M., & Ternes, W. Changes in the protein secondary structure of hen's egg yolk determined by Fourier transform infrared spectroscopy during the first eight days of incubation. Poultry science. 2015. No. 94. Vol.1. P.68–79

11. Xiao, J., Wang, J., Cheng, L., Gao, S., Li, S., Qiu, N., Li, H., Peng, L., & Geng, F. A puzzle piece of protein N-glycosylation in chicken egg: N-glycoproteome of chicken egg vitelline membrane. International journal of biological macromolecules. – 2020. No.164. P.3125–3132

12. Muniyappa, K., & Adiga, P. R. Nature of the thiamin-binding protein from chicken egg yolk. The Biochemical journal. – 1981. No.193. Vol.3 P.679–685

13. Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Выбор оптимальной схемы выделения иммуноглобулинов из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. «Биохимическая физика», Москва, 2019, с. 247-250.

14. Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Способы выделения иммуноглобулинов из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. сб. «Успехи в химии и химической технологии», РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2019, том 33, с. 49-50.

15. Юдина А. Н., Красноштанова А. А. Способ селективного выделения и очистки иммуноглобулинов (IgY) из желтка яиц сельскохозяйственной птицы // Успехи в химии и химической технологии. Сборник трудов XVI Международного конгресса по химии и химической технологии. — Т. 11 из 34. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2020. — С. 21–23.

16. Кусакина М.Г., Суворов В.И., Чудинова Л.А. Большой практикум «Биохимия». Лабораторные работы: учеб. Пособие – Перм. гос. нац. исслед. ун-т.-Пермь, 2012, с. 5-11.

17. Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Процесс выделения лецитина из желтка яиц сельскохозяйственной птицы при их комплексной переработке // Биохимическая физика. - 2020. - 16–17 ноября.

УДК 577.11

Якубович М.И., Красноштанова А.А.

## ПОДБОР УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ КЕРАТИНА ИЗ ПЕРЬЕВ ПТИЦ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ

Якубович Марина Ильинична – студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20; [aak28@yandex.ru](mailto:aak28@yandex.ru).

*В статье изучен процесс выделения кератина из перьев птиц, практическое применение и значение данного процесса. Рассмотрен ряд экспериментов определяющих оптимальное соотношение условий выделения кератина при гидролизе пера в растворе щелочи.*

*Ключевые слова: перья, кератин, выделение.*

## SELECTION OF THE OPTIMAL CONDITIONS OF KERATIN EXTRACTION FROM BIRDS FEATHERS UNDER ALKALINE HYDROLYSIS.

Yakubovich M.I., Krasnoshtanova A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article studies the process of isolating keratin from bird feathers, the practical application and significance of this process. A number of experiments are considered that determine the optimal ratio of conditions for the release of keratin during the hydrolysis of a feather in an alkali solution.*

*Key words: feathers, keratin, extraction.*

### Введение

На сегодняшний день достаточно остро стоит проблема утилизации отходов птицеводства и переработки птицы. Перо составляет около 5 процентов веса птицы, и количество сжигаемых перьев возрастает с увеличением спроса на мясо птицы каждый год, так как птицеводство является одной из наиболее быстроразвивающихся отраслей агропромышленности [1]. В природе продолжительность биодеградации пера составляет от двух до трех лет, что может приводить к серьезным экологическим последствиям, с учетом объема образования данного отхода.

Помимо этого перо представляет особый интерес еще и за счет того, что оно очень богато по белковому составу и является кератинсодержащим сырьем, в перо может быть до 91% кератина [2].

Кератины - это группа фибриллярных белков, содержащихся в большинстве покровных тканей животных, например перьях, волосах, ногтях, копытах, коже и так далее. Их цепи могут быть в форме альфа-спиралей, такая группа называется альфа-кератины и бета-листов - бета-кератины. Сам белок в своем составе имеет большое количество серосодержащих аминокислот и дисульфидных связей, за счет чего обеспечивается его очень высокая прочность и устойчивость к воздействию физико-химических факторов. Также данный белок обладает высокой протеолитической устойчивостью к действию пепсина, трипсина и папаина. В связи с чем, почти ни у одного животного данный белок не усваивается в пищеварительной системе. Тем не менее, данная группа белков очень разнообразна по аминокислотному составу и имеет ценность для производства кормовых добавок. Также использование перьев для кормовых нужд помогло

бы сделать шаг в сторону комплексной переработки отходов птицеводства [3,4].

Процесс получения водорастворимого кератина сводится к разрушению его третичной структуры и разрушению дисульфидных связей. Существует множество методов гидролиза перьев с целью получения кератина, например: гидротермический, щелочной, кислотный, ферментативный [5]. Эти методы разрушают кератин до различных структур, в том числе и до набора свободных аминокислот. С целью разрушения четвертичной и третичной структуры данного белка для выделения его в раствор на него воздействуют при помощи температуры, повышения давления, изменения значения pH и так далее. Одним из методов выделения кератина из кератинсодержащего сырья в промышленности является его щелочной гидролиз, при этом используются 25% растворы щелочи, а также температуры до 95°C и повышенное давление. Как и другие описанные методы данный метод осуществляется в достаточно жестких условиях, что в значительной степени приводит к повреждению некоторых аминокислот, например цистеина или метионина, а так же к рацемизации аминокислот и образованию трудноперевариваемых соединений, а также требует высоких материальных и энергетических затрат.

Целью данной работы являлось подбор условий выделения кератина из пера птиц, обеспечивающих минимальную деструкцию ценных компонентов пера.

### Экспериментальная часть.

В качестве объекта исследования в работе использовали перо с содержанием сырого протеина, измеренного методом Кьельдаля, 36%. Первым

этапом получения кератина из перьев птиц является растворение пера с целью получения белкового экстракта. Для проведения экстракции согласно литературным данным был выбран щелочной экстрагент. Одним из факторов, влияющих на эффективность процесса выделения белка из исходного материала, является концентрация раствора щелочи. Соотношение для приготовления проб было взято 0,5 г пера к 100 мл раствора щелочи с целью обеспечения эффективного перемешивания. Были приготовлены растворы с различной концентрацией NaOH: 1% 2% 5% и 10%. Пробы были оставлены на 7 суток, после чего в них было измерено содержание белка биуретовым методом. Так же измеряли концентрацию белка в оставленных растворах через 1 сутки трое суток после их приготовления.

В результате было установлено, что наибольшая концентрация белка в экстракте, равная 1.82 г/л, наблюдается при использовании 2%-го раствора щелочи после 7-ми суток инкубации.

Для ускорения процесса экстракции белка из пера был рассмотрен вариант проведения процесса при температуре 54°C. Была проведена серия экспериментов для подбора наилучших условий при термической обработке данных растворов.

Первым фактором, влияющим на эффективность протекания процесса экстракции, является ее продолжительность. Так как, исходя из результатов предыдущих экспериментов, наибольшая концентрация белка была в растворе, содержащем 2% NaOH, для определения времени экстракции был использован раствор такой же концентрации. Экстракцию проводили в течение 2 ч с отбором проб 15, 30, 60, 90 и 120 минут. После декантации нерастворенного остатка в экстрактах определяли содержание высоко- и низкомолекулярной фракций белка путем предварительного осаждения высокомолекулярной фракции 50% трихлоруксусной кислотой. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание белка в пробе в зависимости от времени термостатирования

| Время термической обработки | Выход низкомолекулярной фракции белка, % от содержания сырого протеина | Выход высокомолекулярной фракции белка, % от содержания сырого протеина | Суммарный выход белка, % |
|-----------------------------|--|---|--------------------------|
| 15                          | 13   | 4   | 17                       |
| 30                          | 32   | 37  | 69                       |
| 60                          | 26   | 18  | 44                       |
| 90                          | 37   | 28  | 65                       |
| 120                         | 35   | 25  | 60                       |

Таким образом, из полученных данных следует, что оптимальным временем нахождения в термостате при 54°C является 30 минут. Так как по полученным результатам только при такой продолжительности термостатирования концентрация высокомолекулярных белков выше концентрации низкомолекулярных белков.

Несмотря на то, что при выдерживании перьев в растворе NaOH в течении 7 суток наибольшая концентрация белка в полученном экстракте была при концентрации 2%, возможно при термической

обработке экстракты с меньшей концентрацией щелочи дадут более высокий белка. Для проверки данной гипотезы был проведен эксперимент по определению оптимальной концентрации раствора щелочи при термостатировании. Навески пера были добавлены в растворы щелочи с разной концентрацией, после чего все пробы были помещены в термостат на 30 минут при 54°C, а затем проводили анализ аналогично вышеописанному. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание белка в экстракте в зависимости от концентрации щелочи

| Концентрация раствора NaOH, % | Выход низкомолекулярной фракции белка, % от содержания сырого протеина | Выход высокомолекулярной фракции белка, % от содержания сырого протеина |
|-------------------------------|--|---|
| 2                             | 72   | 86  |
| 5                             | 99   | 97  |
| 10                            | 52   | 99  |

Проанализировав полученные данные можно сделать вывод, что наиболее эффективной для выделения кератина из пера птиц концентрацией раствора щелочи является 5%. Так как при таких условиях концентрация высокомолекулярных белков превышает концентрацию низкомолекулярных, это значит что выделение группы белков, в которую входит кератин идет наиболее эффективно.

На следующем этапе для выделения белка было проведено его осаждение при различных значениях pH среды. После осаждения белка надосадочную жидкость декантировали и в ней измеряли остаточную концентрацию белка. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 1. Зависимость степени осаждения кератинов от pH среды

| pH   | содержание белка в осадке, % |
|------|------------------------------|
| 1,00 | 70                           |
| 1,50 | 44                           |
| 2,00 | 71                           |
| 2,50 | 71                           |
| 3,00 | 70                           |

Проанализировав полученные данные можно сделать вывод о том, что наилучшими условиями для осаждения белка является pH от 2 до 2.5.

#### Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее подходящими условиями выделения белка из пера птиц является экстракция раствором NaOH с концентрацией 5% при температуре 54°C в течении 30 минут, так как при данных условиях количество выделяющихся высокомолекулярных белков превосходит количество низкомолекулярных, это важно, так как кератин относится к высоко молекулярным белкам, и выделение кератина является целью работы.

Так же в ходе работы было определено, что при доведении экстракта пера до значения pH от 2 до 2,5 осаждается наибольшее белков, содержащихся в нем, до 71%.

#### Список литературы

1. Полетаев Андрей Юрьевич, Курбанова Марина Геннадьевна Особенности переработки белкового сырья в полноценные корма для сельскохозяйственных животных // Техника и технология пищевых производств. 2010. №3 (18).
2. Пискаева Анастасия Игоревна Биотехнологические аспекты утилизации отходов птицеперерабатывающих предприятий // Уникальные исследования XXI века. 2016. №10 (22).
3. Голубков Виктор Александрович, Бортников Сергей Валериевич Получение белковых кератиновых дисперсий при восстановительном гидролизе пера птицы // Вестник ХГУ им. Н.Ф. Катанова. 2020. №1.
4. Смирнова И. Р., Сатюкова Л. П., Шопинская М. И. Функциональный кератин пера как источник белка и незаменимых аминокислот в кормлении сельскохозяйственной птицы // Российский журнал Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. – 2016. – №. 3. – С. 78-83.
5. Бортников С. В., Горенкова Г. А. Получение растворимой модификации кератина из белоксодержащих отходов животноводства // Успехи современного естествознания. – 2018. – №. 4. – С. 17-22.
6. Антипова Л. В., Шамханов Ч. Ю. Биоконверсия кератина пера под действием различных ферментных препаратов // Известия вузов. Пищевая технология. 2004. №2-3.

УДК 661.124

Соколова Е.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г., Каленов С.В., Суханов Ю.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СШИТЫХ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ, НА ОСТРУЮ ТОКСИЧНОСТЬ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

**Соколова Екатерина Алексеевна**<sup>1</sup>, студентка 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; ekaterinasokolova27630@gmail.com.

**Мохова Елизавета Константиновна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Гордиенко Мария Геннадьевна**, д.т.н., профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

**Каленов Сергей Владимирович**, д.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

**Суханов Юрий Владимирович**, к.б.н., научно-организационный отдел.

Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН, Москва, Россия, 119334, ул. Вавилова, 26.

*В ходе работы были получены материалы биомедицинского назначения в форме пленок на основе хитозана и поливинилового спирта с внедренными частицами селена. С целью получения высокой механической прочности был использован метод химической сшивки с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего агента. При проведении исследований на острую токсичность и цитотоксичность было установлено, что полученные образцы обладают высокой степенью токсичности. Были предложены методы по уменьшению содержания непрореагировавших альдегидных групп в получаемых образцах.*

*Ключевые слова:* полимеры, сшивающий агент, глутаровый альдегид, острая токсичность, цитотоксичность.

## STUDY OF POLYMER FILMS CROSS-LINKED WITH GLUTARALDEHYDE FOR ACUTE TOXICITY AND CYTOTOXICITY

Sokolova E.A.<sup>1</sup>, Mokhova E.K.<sup>1</sup>, Gordienko M.G.<sup>1</sup>, Kalenov S.V.<sup>1</sup>, Sukhanov Y. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Kol'tsov Institute of Developmental Biology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*In the course of the work, materials for biomedical purposes were obtained in the form of films based on chitosan and polyvinyl alcohol with embedded selenium particles. In order to obtain high mechanical strength, we used chemical crosslinking with using glutaraldehyde as a cross-linker. When conducting studies on acute toxicity and cytotoxicity, it was found that the obtained samples have a high degree of toxicity. Methods have been proposed to reduce the content of unreacted aldehyde groups in the resulting samples.*

*Keywords:* polymers, cross-linker, glutaraldehyde, acute toxicity, cytotoxicity.

### Введение

Материалы медико-биологического назначения в виде пленок чаще всего используются при лечении ран и ожогов, для остановки кровотечения и предотвращения контакта раны с окружающей средой. Недостаточная стабильность и риск инфицирования являются основными проблемами традиционных перевязочных материалов. Поэтому актуальной проблемой настоящего времени является поиск таких биологически активных соединений, которые сочетали бы в себе высокую антимикробную активность и низкую токсичность.

Для образования основы перевязочного материала были использованы такие биосовместимые полимеры как хитозан и поливиниловый спирт. В области медицинских разработок они вызывают наибольший интерес за счет низкой токсичности, высокой биологической активности и выраженных антимикробных свойств [1]. В области биомедицины достаточно перспективным является применение селена в наноформе. Известно, что красный наноселен является высокоэффективным антиоксидантом длительного действия и обладает минимальной

токсичностью в сравнении с другими неорганическими и органическими формами селена [2].

В целях повышения механических свойств материалов на основе биосовместимых полимеров, в том числе хитозана и поливинилового спирта, полимеры могут быть сшиты различными методами, предполагающими образование ковалентных связей между функциональными группами, например, amino ( $-NH_2$ ) и гидроксильными ( $-OH$ ). К настоящему времени разработано большое количество методов сшивки, которые могут быть разделены на два больших класса: физические и химические. В данной работе использовался метод химической сшивки [3].

Химические сшивающие агенты можно разделить на две категории: сшиватели ненулевой длины и сшиватели нулевой длины. Сшивающие агенты с ненулевой длиной (например, глутаровый альдегид, полиэпоксиды и изоцианаты) представляют собой бифункциональные или многофункциональные молекулы, механизм действия которых заключается в их способности связывать группы между соседними полимерными

молекулами, такие как свободные группы карбоновой кислоты, аминогруппы и гидроксильные группы. В случае сшивающего агента нулевой длины образование ковалентной связи происходит из-за взаимодействия реакционноспособных групп, таких как группы карбоновой кислоты и амина, которые присутствуют в цепях полимерной сетки. К сшивающим агентам этой категории относятся ацилазиды, трансглутаминаза и водорастворимые карбодиимиды.

Увеличение биостабильности материалов на основе полимеров для биомедицины, достигается в основном сшивкой глутаровым альдегидом. Однако одним из серьезных недостатков стабилизированных глутаровым альдегидом изделий является их токсичность, обусловленная следовыми количествами альдегида, трудно удаляемых из сшитых биополимерных матриц [4].

В данной работе были получены полимерные пленки, модифицированные частицами селена, с различным содержанием глутарового альдегида. С целью дальнейшего применения пленок в области биомедицины, были проведены исследования на острую токсичность и цитотоксичность. Экспериментальные испытания образцов осуществлялись при помощи специальных биотест-объектов и в культурах клеток человека с целью определения содержания токсических веществ в образцах.

#### Материалы и методы

Для приготовления пленок использовали такие

реактивы, как: низкомолекулярный хитозан (Sigma-Aldrich); селенистая кислота ( $H_2SeO_3$ ); аскорбиновая кислота; поливиниловый спирт (ПВС); глутаровый альдегид (ГА); гидроксид натрия (NaOH) «Русхим»; уксусная кислота (Sigma-Aldrich).

Частицы селена (SePs) были синтезированы в растворе с хитозаном, который использовался в качестве стабилизатора. Раствор хитозана 2% (pH=3) добавляли по каплям в 1 мл 125 мМ раствора  $H_2SeO_3$  при перемешивании, а затем к полученной смеси добавляли 5 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты. Синтез частиц шел с изменением окраски с желтого на красный, что свидетельствовало о присутствии нульвалентного селена в растворе.

Затем было приготовлено 100 мл 4% раствора ПВС путем его растворения в дистиллированной воде в течении 4 часов при  $T=80^\circ C$ . После чего 50 мл приготовленного раствора ПВС смешивали с 50 мл раствора хитозана, содержащего SePs, в течение 2 часов при  $T=60^\circ C$  и охлаждали до комнатной температуры. Далее на подложки из пропилена тонким слоем наносили соответствующие растворы ПВС-Хитозан-SePs и вводили при помощи дозатора сшивающий агент ГА различной концентрации (таблица 1). Для деактивации непрореагировавших альдегидных групп полученные пленки выдерживали в течение часа в растворе 12% NaOH, промывали дистиллированной водой, затем замораживали и лиофильно сушили. Внешний вид образцов после сублимационной сушки представлен на рисунке 1.

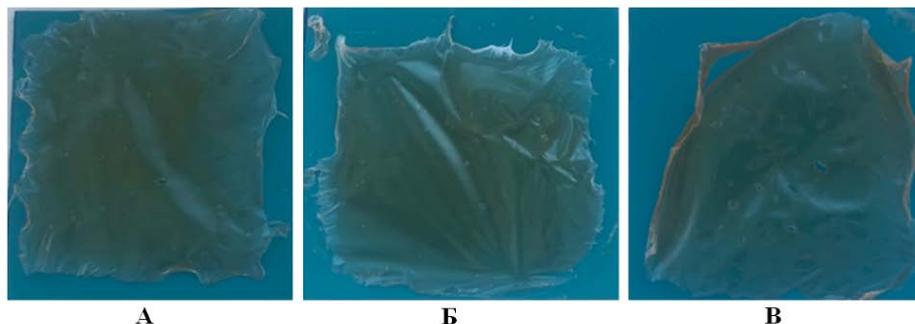


Рис. 1. Внешний вид образцов после сублимационной сушки

Полученные образцы на основе хитозана и поливинилового спирта были переданы на кафедру биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева для оценки острой токсичности исследуемых соединений с использованием биотест-объектов, в качестве которых были выбраны представители низших ракообразных *Daphnia magna* Straus. Эти организмы являются крайне чувствительными к загрязняющим веществам различной природы и поэтому широко используются для оценки токсичности различных соединений и сточных вод. Также оценивали цитотоксичность и адгезивность изучаемых образцов при проведении экспериментов в культурах фибропластов человека в Институте биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН.

#### Результаты и обсуждения

Острая токсичность была определена для

полимерных пленок, сшитых разным количеством ГА. Согласно методике оценку воздействия образцов, присутствующих в исследуемой среде, проводили по показателям смертности дафний в сравнении с контрольной группой. Показателем острого токсического действия соединения служит коэффициент подавления.

Для определения острого токсического действия пленок рассчитывали процент погибших дафний в исследуемых группах (А, %) по сравнению с контрольными группами, что представлено в формуле (1):

$$A = \frac{X_K - X_T}{X_K} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $X_K$  – количество выживших дафний в контрольной группе;

$X_T$  – количество выживших дафний в

исследуемых группах.

Если  $A \leq 10\%$ , то считается, что исследуемые соединения не обладают острой токсичностью (безвредная концентрация). Если  $A \geq 50\%$ , то исследуемые препараты характеризуются острой токсичностью (средняя летальная концентрация) [5].

На основании полученных результатов рассчитывали процент погибших дафний по отношению к контрольной группе, после чего были определены показатели острой токсичности, результаты которых представлены в таблице 1 в соответствии с количеством ГА в каждом образце.

Таблица 1. Спецификация для образцов

| Образец | Объем раствора ПВС-Хитозан-SePs на подложке | ГА, ммоль | Разбавление ГА водой | Подавление, % |
|---------|---|-----------|----------------------|---------------|
| A       | 3 мл  | 50        | -                    | 80            |
| A*      | 4 мл  | 50        | -                    | 30            |
| Б       | 5 мл  | 25        | 1:4                  | 100           |
| B       | 5 мл  | 50        | 1:4                  | 80            |
| B*      | 4 мл  | 50        | 1:2                  | 70            |

Исследования показали, что активность дафний с течением времени падает. Исходя из полученных значений процента подавления, рассчитанного спустя 24 часа с начала эксперимента, следует, что образец «Б» обладает наибольшей острой токсичностью, в то время как образец «А\*» наименьшей.

Проанализировав полученные данные для каждого из образцов, можно сделать вывод, что наименьший процент подавления у пленок с наибольшим содержанием ГА. Было предположено, что при использовании концентрации ГА, равной 50 ммоль, альдегидные группы эффективнее сшиваются с amino- и гидроксильными группами полимеров. Вследствие чего, в дальнейшем на этапе отмывки щелочью вероятность удаления большинства непрореагировавших альдегидных групп увеличивается.

В исследовании на цитотоксичность оценивали физические и химические свойства тестируемого образца «Б»: способность растворяться в растворе ростовой среды и влияние на pH среды. На первом этапе образцы помещали в лунки диаметром 1,5 см и добавляли культуральную среду, после чего образец оставляли в среде для оценки растворимости и

влияния на pH. Было выявлено, что образец «Б», не растворяется в растворе питательной среды.

Для оценки токсичности и адгезивности образца в культуральные лунки были посеяны фибробласты кожи человека (Fb d75) в количестве 50 тысяч клеток на лунку. Клетки в присутствии образцов культивировали в течение 3 суток. При визуальном осмотре было выявлено, что клетки в присутствии образцов нормально прикреплялись к дну культуральной лунки в течение 4 часов после посева и проявляли нормальный физиологический фенотип – веретенообразную форму. При этом на поверхность образцов клетки не прикреплялись.

В течение всего времени культивирования в присутствии образца «Б» клетки не показывали активного роста, а часть клеток к концу времени культивирования округлились и открепились от дна лунок. Для оценки жизнеспособности клеток в образце «Б» на 3 сутки после посева клетки в лунках были окрашены витальным красителем Кальцеином АМ по стандартному протоколу. На рисунках 2 и 3 представлен внешний вид культуры клеток, окрашенных Кальцеином инкубированных в контакте с сеточками в течение 3 суток при разрешении 200 нм.

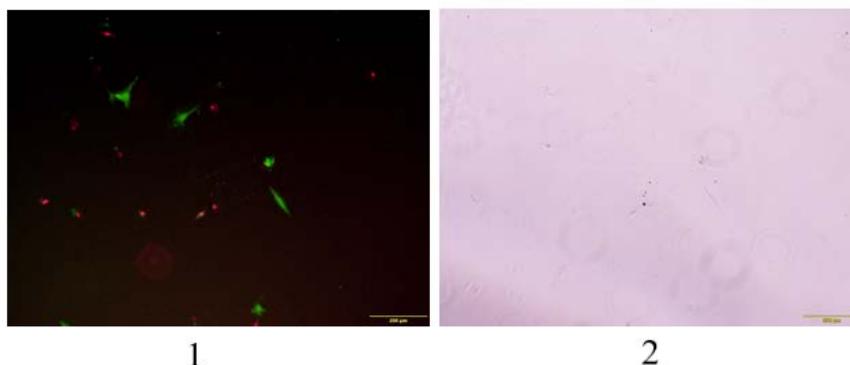


Рис. 2. Фибробласты человека на поверхности культуральных лунок, после 3 суток культивирования в присутствии образца «Б»; 1 – окраска витальным флуоресцентным красителем кальцеином (CalceinAM, зеленое окрашивание) и красителем, окрашивающим только ядра погибших клеток пропидием йодидом (PI, красное окрашивание), 2 – фазовый контраст.

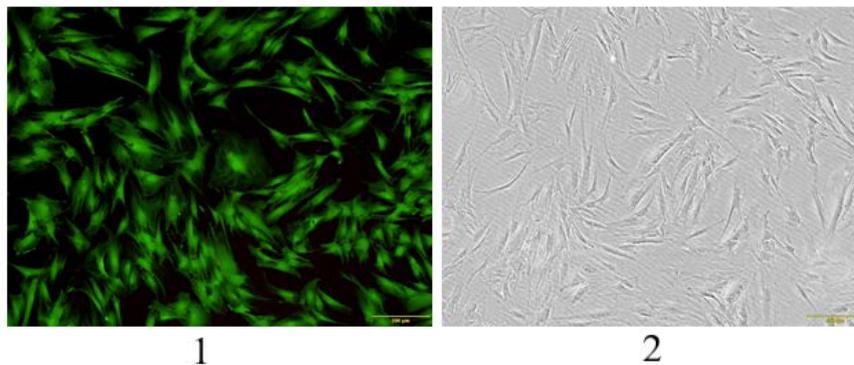


Рис. 3. Фибробласты человека на поверхности культуральных лунок, после 3 суток культивирования в контрольной группе; 1 – окраска витальным флуоресцентным красителем кальцеином (*CalceinAM*, зеленое окрашивание) и красителем, окрашивающим только ядра погибших клеток пропидием йодидом (*PI*, красное окрашивание), 2 – фазовый контраст.

Исходя из полученных результатов, мы оценили цитотоксичность представленного образца «Б» как высокую: значительная часть клеток при контакте с ним погибает в течение 3 суток. Адгезивные свойства у образца отсутствуют, в стандартных условиях клетки к его поверхности не прикрепляются.

Разработанные нами пленки биомедицинского назначения показали такие улучшенные физические свойства как механическая прочность и структурная целостность при сохранении микроструктуры и химического состава после сшивания ГА. Увеличение биостабильности за счет сшивки ГА является универсальным и достаточно простым способом обработки медицинских изделий или покрытий на основе биополимеров, но не решает вопроса их острой токсичности и цитотоксичности. С целью снизить степень острой токсичности и цитотоксичности пленок, необходимо разработать методику, основанную на методах физической сшивки при помощи УФ-облучения, гамма-облучения или дегидротермической обработки [4]. Для уменьшения токсического эффекта при использовании химической сшивки рекомендуется проводить обработку в парах ГА, после чего проводить отмывку в фосфатно-солевом буферном растворе, а в случае его недостаточной эффективности – обрабатывать растворами, содержащими аминокислоты [3].

### Список литературы

1. Майорова А. В. и др. Современный ассортимент, свойства и перспективы совершенствования перевязочных средств для лечения ран // Фармация и фармакология. – 2018. – Т. 6. – №. 1.
2. Шурыгина И. А., Шурыгин М. Г. Перспективы применения наночастиц металлов для целей регенеративной медицины // Сибирское медицинское обозрение. – 2018. – №. 4 (112). – С. 31-37.
3. Немец Е. А. и др. Биостабильность и цитотоксичность медицинских изделий на основе сшитых биополимеров // Вестник трансплантологии и искусственных органов. – 2018. – Т. 20. – №. 1. – С. 79-85.
4. Thakur G., Rodrigues F. C., Singh K. Crosslinking biopolymers for advanced drug delivery and tissue engineering applications // Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine. – 2018. – С. 213-231.
5. Нечаева О. В. и др. Комплексная оценка токсичности полимерного соединения, обладающего антимикробной активностью // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2016. – Т. 16. – №. 2. – С. 160-164.

УДК 620.97

Шакуля В.А., Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

## АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЭК ЦЕНТРАЛЬНОАЗИАТСКИХ СТРАН СНГ И ПОДХОДЫ К ОБОСНОВАНИЮ РАЗВИТИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Шакуля Валерия Александровна – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; varankina\_lera@mail.ru.

Прутских Максим Сергеевич – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; maxim.prutskikh@yandex.ru.

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Рассмотрены основные технико-экономические экологические показатели функционирования топливно-энергетических комплексов таких центральноазиатских стран СНГ, как Казахстан, Узбекистан, Туркменистан, Таджикистан и Кыргызстан. Предложены основы подхода к подготовке эколого-экономического обоснования развития централизованной и распределенной энергетики на базе возобновляемых источников энергии.*

*Ключевые слова: Центральная Азия, страны СНГ, ТЭК, развитие ВИЭ, потенциалы, выработка энергии, ресурсосбережение, окружающая среда, предотвращение воздействия*

## ANALYSIS OF THE FUNCTIONING OF THE FEC IN THE CENTRAL ASIAN COUNTRIES OF THE CIS AND APPROACHES TO THE JUSTIFICATION OF THE DEVELOPMENT OF RENEWABLE ENERGY

Shakulya V.A.<sup>1</sup>, Prutskikh E.A.<sup>1</sup>, Ermolenko B.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The main technical and economic environmental indicators of the functioning of the fuel and energy complexes of such Central Asian CIS countries as Kazakhstan, Uzbekistan, Turkmenistan, Tajikistan and Kyrgyzstan are considered. The basics of the approach to the preparation of an ecological and economic justification for the development of centralized and distributed energy based on renewable energy sources are proposed.*

*Key words: Central Asia, CIS countries, fuel and energy complex, RES development, potentials, energy generation, resource saving, environment, impact prevention*

**Страны СНГ: задачи развития энергетики.** 8 декабря 1991 года был констатирован распад СССР и подписано Соглашение о создании *Содружества Независимых Государств (СНГ)*. 21 декабря того же года в Алма-Ате на встрече глав правительств Азербайджана, Армении, Белоруссии, Казахстана, Киргизии, Молдавии, России, Таджикистана, Туркмении, Узбекистана и Украины была принята Алма-Атинская декларация и Протокол к Соглашению о создании СНГ. Содружество представляет собой межгосударственное образование с широкой сферой совместной деятельности и развитой организационной структурой и является субъектом международного права.

До 2009 года членом СНГ была и Грузия. Не присоединились к Соглашению 1991 г. республики Балтии. Официально не вошла Украина, исполнявшая обязанности ассоциированного члена. Страны, входящие в состав СНГ, имеют разные статусы. Так, Армения, Азербайджан, Беларусь, Казахстан, Кыргызстан, Узбекистан, Таджикистан и Россия являются полноправными членами.

Туркменистан получил статус ассоциированного члена, поскольку планирует развивать только двухсторонние отношения со странами СНГ и Балтии. Молдова не подписывала Устав и не провела процесс его ратификации.

За три десятилетия странами Содружества был осуществлен переход от единого народнохозяйственного комплекса времен СССР к совокупности взаимосвязанных развивающихся экономик независимых государств. Варианты, приоритеты и последовательность развития выбирались государствами с учетом специфики национальной экономики, ее ресурсного, технологического, научного, социально-экономического потенциалов, размеров территории и численности населения, определявших как возможности, так и потребности каждой из стран.

Проранжированные в порядке убывания ВВП оценочные социально-экономические и экологические показатели, характеризующие ситуацию в странах СНГ, представлены в следующей таблице.

Таблица 1

| № п/п | Страна       | 2021 г.                            |   | 2020 г.                         |                                |                                       |  |
|-------|--------------|------------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|
|       |              | ВВП по ППС, млрд. \$ междунар. [1] | ВВП по ППС на душу населения, \$/чел. в год | Площадь территории, тыс. кв. км | Численность населения, млн чел | Выбросы CO <sub>2</sub> млн т/год [2] | Выбросы CO <sub>2</sub> на душу населения, т/чел в год |
| 1     | Россия       | 4490                               | 30847                                       | 17125                           | 145,6                          | 1482,2                                | 10,18  |
| 2     | Казахстан    | 543                                | 28456                                       | 2725                            | 19,1                           | 241,0                                 | 12,63  |
| 3     | Узбекистан   | 297                                | 8520  | 447                             | 34,9                           | 108,0                                 | 3,10   |
| 4     | Белоруссия   | 203                                | 21932                                       | 208                             | 9,3                            | 54,6                                  | 5,90   |
| 5     | Азербайджан  | 161                                | 15517                                       | 86,6                            | 10,4                           | 34,1                                  | 3,29   |
| 6     | Туркменистан | 109                                | 17678                                       | 488                             | 6,2                            | 86,2                                  | 13,98  |
| 7     | Армения      | 43,4                               | 14642                                       | 29,7                            | 3,0                            | 5,9                                   | 1,99   |
| 8     | Таджикистан  | 41,8                               | 4382  | 142,6                           | 9,5                            | 0,4                                   | 0,04   |
| 9     | Молдова      | 39,9                               | 15114                                       | 33,8                            | 2,6                            | 8,5                                   | 3,22   |
| 10    | Киргизстан   | 35,3                               | 5355  | 200                             | 6,6                            | 11,0                                  | 1,67   |

Центральную роль в развитии и функционировании экономики стран Содружества играет энергетика. Эффективность развития различных отраслей промышленности, сельского хозяйства, транспорта, других отраслей экономики и уровня жизни населения зависит от степени их энергетической обеспеченности. Разница в экономических и энергетических потенциалах государств - участников СНГ обусловила необходимость в организации совместных скоординированных действий, направленных на обеспечение их устойчивого и надежного энергоснабжения, создания необходимых условий для формирования и функционирования общего электроэнергетического рынка, расширения торговли электрической энергией, повышения надежности электроснабжения и качества обслуживания потребителей.

Для координации этих видов деятельности, формирования методической, информационной и правовой базы, необходимых для ее успешного осуществления, межправительственным Соглашением о координации межгосударственных отношений в области электроэнергетики СНГ от 14 февраля 1992 года был создан Электроэнергетический Совет СНГ. В состав Совета вошли руководители соответствующих органов государственной власти и национальных электроэнергетических компаний государств - участников, которые наделяются государствами соответствующими полномочиями. Такой состав позволяет готовить предложения и принимать решения о принципах и направлениях интеграции государств - участников СНГ в области электроэнергетики, в том числе обеспечения коллективной энергетической и экологической безопасности.

Экономика ряда членов СНГ сильно зависит от нефтегазовой и угольной отраслей, а углеродный след таких стран, как Туркменистан, Россия, Казахстан и Белоруссия, ощутимо выше среднемирового показателя — 4,1 тонны парниковых газов в год на душу населения по итогам 2020 года (Табл. 1). Учитывая ответственность по отношению

к окружающей среде, здоровью, безопасности, образу жизни населения и экономическим отношениям в обществе в целом, которую принимают на себя государства и бизнес, в качестве одного из приоритетных направлений сотрудничества в области энергетики выбрано «сотрудничество в использовании возобновляемых энергетических ресурсов и создании условий для производства соответствующего оборудования» [3].

Среди стран Содружества в особую группу можно выделить государства, расположенные в Центральной Азии. Это Казахстан, Узбекистан, Туркменистан, Таджикистан и Киргизия. Страны граничат друг с другом, занимают обширную территорию, находятся вдали от океанов в бессточной области Евразийского материка в зоне пустынь, полупустынь и в горной местности.

**Республика Казахстан.** Казахстан занимает первое место среди этих стран по площади занимаемой территории и массе выбросов парниковых газов. По данным Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам [4], Республика Казахстан (РК) входит в десятку стран, на территории которых находятся самые крупные залежи угля в мире. Запасы угля в Казахстане на сегодняшний день составляют около 4% от размеров мировых резервов и оцениваются примерно в 33 миллиарда тонн. При этом 62% залежей приходится на бурый уголь, а 38% — на каменный. Казахстан практически полностью обеспечивает свой внутренний спрос на этот вид ископаемого ресурса, и даже часть добываемого угля удается экспортировать. В 2021 году было добыто 115,7 млн тонн угля, 23,2 млн тонн отправлено в Россию, Белоруссию и Кыргызстан и 6 млн тонн экспортировано в страны, не входящие в СНГ. По энергетическому использованию угля Казахстан занял 16-е место среди 27 стран, участвовавших в рейтинге. Он активен и в загрязнении атмосферы при сжигании этого ископаемого органического топлива.

В Стратегии развития Казахстана до 2030 года лидирующая роль отводится нефтегазовой

отрасли. По объему подтвержденных запасов нефти Казахстан занимает 12-е место в мире с учетом недостаточно точно оцененных запасов Каспийского шельфа. В целом на долю страны приходится около 3-4 % разведанных и подтвержденных мировых запасов нефти. По данным Минэнерго РК, за 12 месяцев 2021 года добыча сырой нефти составила 85,7 млн т, НПЗ Казахстана переработали более 17 млн т нефти, произведено около 4,8 млн т автобензина, 4,9 млн т дизельного топлива, 0,6 млн т авиатоплива, 2,4 млн т мазута.

Казахстан богат и природным газом. Утвержденные извлекаемые запасы газа оценены в 3,8 трлн м<sup>3</sup>. Это 22-е место в мировом рейтинге и 3-е место среди стран СНГ после России и Туркменистана. За 2021 год объем добычи газа составил 54,3 млрд м<sup>3</sup>, производство товарного газа - 29,4 млрд м<sup>3</sup>, объем экспорта газа - 7,7 млрд м<sup>3</sup>, а производство сжиженного газа - 3,1 млн т.

Объем производства электроэнергии в Казахстане за 2021 год составил 114,8 млрд кВт·ч. Структура производства по источникам генерации энергии представлена в таблице 2.

Таблица 2

| Производство электроэнергии, |                 |                               |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Вид источников генерации     | млн кВт·час/год | Доля от всего производства, % |
| Всего                        | 114 447,9       | 100,00                        |
| Тепловые электростанции      | 91164,2         | 79,66                         |
| Газотурбинные электростанции | 10701,8         | 9,35                          |
| Крупные гидроэлектростанции  | 8385,2          | 7,33                          |
| Малые гидроэлектростанции    | 799,7           | 0,70                          |
| Ветряные электростанции      | 1758,0          | 1,54                          |
| Солнечные электростанции     | 1636,5          | 1,43                          |
| Биогазовые установки         | 2,5             | 0,0022                        |
| Потребление электроэнергии   |                 |                               |
|                              | млн кВт·час/год | Доля от всего производства, % |
| Всего                        | 113890,3        | 99,51                         |

Из данных таблицы следует, что доля выработки электроэнергии возобновляемыми источниками составляет около 11% от всего объема ее производства в стране, а без крупных ГЭС менее 3,7 %. В Казахстане действуют 136 возобновляемых источников энергии, установленная мощность которых около 2065 МВт.

В 2020 году эмиссия CO<sub>2</sub> в стране составила 241 млн т. Безусловно, реализация климатической и экологической повестки — важная часть общего развития страны. Однако, согласно докладу Всемирного экономического форума, в рейтинге по переходу к новым источникам энергии за 2021 год Казахстан занял лишь 83-е место среди 115 стран-участниц.

**Республика Узбекистан.** Следующая за Казахстаном по размеру ВВП — Республика Узбекистан (РУ). На территории страны имеются месторождения угля, нефти и природного газа. По данным Центра экономических исследований (ЦЭИ) Узбекистана, при сохранении нынешних тенденций и объемов потребления ресурсов, запасов природного газа и угля в республике хватит на ближайшие 20-30 лет, в то время как запасы нефти уже практически истощены. Узбекистан располагает разведанными запасами угля в количестве 1900 млн т, в том числе: бурого — 1853 млн т, каменного — 47 млн т. Прогнозные ресурсы составляют свыше 5,7 млрд т. В 2020 году из недр извлекли 4,13 млн т угля [5]. Внутренне потребление достигло 7 млн т. Дефицит был восполнен импортом из Казахстана в количестве 3 млн т. Показатели 2021 года свидетельствуют об уменьшении разрыва между

производством и потреблением угля. За год добыча этого ископаемого топлива возросла до 5,05 млн т.

Эксперты оценивают доказанные запасы нефти в Узбекистане в 81,8 млн т. В 2020 году добыто в общей сложности 752,2 тыс. т нефти, в 2021 — 774,0 тыс. т. Об этом сообщил Госкомстат РУ [6]. Общая мощность трех нефтеперерабатывающих заводов республики составляет около 10 миллионов тонн в год, которые сегодня не полностью загружены. На них произведено 1024,0 тыс. т бензина, 930,8 тыс. т дизельного топлива, 123,0 тыс. т авиационного керосина и 166,6 тыс. т мазута. В стране в последние годы регулярно возникал острый дефицит бензина и других видов нефтепродуктов. Потребность покрывается импортом из Туркмении, Казахстана и России. Истощение запасов действующих месторождений не позволяет эффективно использовать производственные мощности действующих НПЗ, что привело к необходимости импорта нефти из других стран.

Подтвержденные запасы природного газа в Узбекистане по итогам 2020 года составили 1,86 триллиона кубометров. При текущих объемах добычи их хватит примерно на 34 года. В 2020 году скважины РУ дали 49,8 млрд м<sup>3</sup> природного газа, из них около 46,1 млрд м<sup>3</sup> израсходовано внутри страны. Год 2021 отмечен ростом объема добычи до 53,8 млрд м<sup>3</sup>.

В настоящее время располагаемая генерирующая мощность республики составляет 13,66 ГВт, из них: ТЭС - 11,8 ГВт или 85,6 процентов; ГЭС - 1,86 тыс. ГВт или 13,4 процента; блок-станции и изолированные станции — около

0,133 ГВт или 1 процент. Основным источником генерации являются 11 ТЭС, в том числе 3 ТЭЦ. Мощность современных энергоэффективных энергоблоков составляет 3241 МВт или 27,4 процентов от общей мощности ТЭС. Тепловая энергетика продолжает оставаться основным источником генерации электрической энергии республики. Сжигание ископаемого топлива привело к выбросам в атмосферу более 108 млн т углекислого газа. Гидроэнергетика представлена 48 ГЭС, в том числе 6 микростанциями общей мощностью 1,3 МВт. Коэффициент использования гидропотенциала республики составляет 27,7 процентов. В 2021 году в Навоийской и Самаркандской областях введены в эксплуатацию 2 солнечные электростанции по 100 МВт каждая.

**Республика Туркменистан.** Туркменистан – составная часть Среднеазиатского экономического района. Экономика страны существенно зависит от производства и экспорта природного газа, нефти и нефтепродуктов. Уголь в Туркмении не добывается. В Республике выявлено 19 нефтяных и газонефтяных, а также 65 газовых месторождений. Северо-западные районы страны входят в состав Южно-Каспийской нефтегазонасыщенной провинции. Согласно данным Статистического обзора мировой энергетике, подготовленного компанией British Petroleum в 2020 г., доказанные запасы природного газа Туркменистана оценивались в 19,5 трлн кубометров, что соответствовало 6-му месту в мире (9,8%) [7]. Однако, уже через 2 года 24 мая 2022 г. руководитель государственного концерна «Туркменгаз» Мырат Арчаев заявил на Международном газовом конгрессе в городе Аваза, что общие запасы природного газа в РТ достигают почти 50 трлн м<sup>3</sup>, что вывело бы страну на первую позицию в мировом рейтинге. Официального подтверждения заявленного Арчаевым объема запасов найдено не было. Как следует из обзора ВР, добыча природного газа в 2019 году составила 63,2 млрд м<sup>3</sup> (1,6% от мировой добычи). О значениях показателей добычи газа в Туркменистане в последние годы статистическое управление страны умалчивает. Внутренне потребление газа – 31,5 млрд м<sup>3</sup> остальное уходит на экспорт в Китай, Россию, Казахстан и другие страны СНГ. По экспорту газа РТ на 10 месте в мире и на 4-м – среди стран Европы и СНГ. Велики утечки природного газа в атмосферу. В феврале 2022 года результаты тропосферного мониторинга Европейского космического агентства указали на Туркменистан как на крупнейшего сверхизлучателя одного из наиболее распространенных парниковых газов (более 1 млн т/год метана) [8]. Наряду со значительным негативным воздействием СН<sub>4</sub> на климат велики и экономические потери страны. Стоимость теряемого ежегодно метана оценивается примерно в 6 млрд долларов.

Общие доказанные запасы нефти в РТ – 100 млн т. Добывается около 12,5 млн т/г [7]. Потребление внутри страны – 7,1 млн т. Экспорт –

3,8 млн т [9]. Нефтеперерабатывающие заводы произвели в 2019 году 176 тыс. т. у. т. нефтепродуктов. НПЗ выпускают автомобильные неэтилированные бензины, технический и авиационный керосин, гидроочищенное дизтопливо, нефтяной кокс, универсальные и дизельные масла. На предприятиях уже имеются установки, ориентированные на производство отвечающих международным стандартам высокооктановых марок бензина. Туркменистан входит в десятку стран с самыми низкими ценами на моторное топливо.

В 2019 году генерация электрической энергии в Туркмении составила 22,5 млрд кВт·час. Установленная мощность тепловых электростанций – 5200 МВт, гидроэлектростанций – 1 МВт. Эмиссия парниковых газов – 86,2 млн т СО<sub>2</sub>. Развитие возобновляемой энергетики в стране мотивируется не только необходимостью борьбы с антропогенным изменением климата на планете. 80% площади Туркменистана занимает пустыня Каракумы. У населения, проживающего на территориях более 40 млн гектар, возникает множество социальных проблем, связанных с отсутствием подключений региона к системам централизованного энергоснабжения. Туркменистан, благодаря своим климатическим условиям, обладает колоссальным запасом энергии возобновляемых источников, и прежде всего — энергией солнца. Годовая продолжительность солнечного сияния в стране составляет более 300 дней. До 40% территории страны пригодны для использования ветровой энергии. Западные и северо-западные регионы (включая Каспийскую зону), где скорость ветрового потока достигает 6 м/с, наиболее благоприятны для развития ветроэнергетики. Северная часть Центральных Каракумов по ветроэнергетическому потенциалу занимает вторую позицию после Каспийского побережья. На базе солнечно-ветряных и гидроэнергетических установок в Туркмении планируется экологически чистое производство водорода. Водородная энергетика – еще один шаг к снижению антропогенного негативного воздействия на окружающую среду. К сожалению, принятие Государственной программы по энергосбережению и вступление в Международное агентство по возобновляемым источникам энергии пока почти не повлияли на практические результаты развития ВИЭ в Республике Туркменистан.

**Республика Таджикистан.** Будучи аграрно-индустриальной страной, Республика Таджикистан обладает значительными запасами полезных ископаемых и высоким гидроэнергетическим потенциалом. Горные реки страны обладают возможным к освоению запасом энергоресурсов в объеме 527 млрд кВт·час, что определяет ее восьмое место в мире по этому показателю. Размеры энергетического потенциала рек обусловлены особенностями территории региона. Примерно 93% площади Таджикистана – это горы с перепадом высот от 330 м до 7495 м над уровнем моря. Около

50% территории находится на высоте свыше 3000 м. Гидроэнергоресурсы распределены практически равномерно по всей территории страны. Общее производство электрической энергии в 2019 году превысило 20,7 млрд кВт·час. Из них 92,7 % - это выработка ГЭС. И лишь 7,3 % приходится на тепловые электростанции, использующие ископаемое органическое топливо. Большие надежды Республика Таджикистан связывает с дальнейшим развитием малой гидроэнергетики. Предварительные обследования показали, что в горных районах технически возможно строительство более 900 малых гидроэлектростанции мощностью от 100 кВт до 3000 кВт. Постепенно республика может стать крупнейшим экспортером электроэнергии в регионе. Несмотря на наличие значительных энергоресурсов, республика продолжает испытывать энергетический дефицит, проявляющийся, в основном, в зимний период. Этот дефицит приходится покрывать с помощью соседних государств - Туркменистана, Узбекистана и Кыргызстана. Импорт электроэнергии - около 380 млн кВт час. [10, 11]

Ресурсы углеводородов республики крайне слабо изучены, а разведанные запасы нефти и газа на сегодняшний день составляют менее 1% прогнозируемого. Дефицит нефти и нефтепродуктов вынуждает Таджикистан импортировать их из России, Туркменистана, Казахстана и других стран. Достоверная информация о запасах, добыче и потреблении нефти и газа на сайтах соответствующих республиканских министерств последние несколько лет не публикуется. Нет возможности найти надежные сведения о годовом производстве, потреблении и импорте нефтепродуктов в республику.

**Республика Киргизстан.** Киргизстан, как и Таджикистан, богат гидроэнергетическими ресурсами [12,13]. Полный гидроэнергетический потенциал крупных и средних рек республики составляет порядка 142,5 млрд. кВт\*ч / год. Однако уровень освоения энергетического потенциала рек сегодня не достигает и 10%. При этом стране удастся обеспечить электрической энергией как внутренние потребности, так и экспортировать электричество в Казахстан, Узбекистан и ряд районов Российской Федерации. Страна могла бы производить гораздо больше экологически чистой энергии и в больших объемах поставлять ее своим соседям по региону. Ограниченность запасов ископаемого топлива вынуждает Киргизстан импортировать его из стран СНГ: уголь из Казахстана (100%) и нефтепродукты из России (98%). Дефицит топлива и высокий потенциал гидроэнергетики ставят ГЭС на первое место по выработке электрической энергии - 92,5% от общего производства.

На территории Республики Кыргызстан к настоящему времени известно около 70 месторождений угля и углепроявлений. В эксплуатации находятся 16 месторождений каменного угля и 14 бурого. На Государственном балансе числится 1,3 млрд. т этого энергетического ресурса. Согласно реестру полезных ископаемых, в стране насчитывается 6 мелких нефтяных, 3 нефтегазовых, 2 газовых и 1 нефтегазоконденсатное месторождение, учтенных балансом. Извлекаемые запасы составляют: нефти — 10 -11 млн. т, газа – 5 - 6 млрд. м<sup>3</sup>. По данным Национального статистического комитета Киргизии, производство нефтепродуктов в стране ведется на 9 предприятиях. В таблице 3 представлены основные показатели деятельности ТЭК Киргизстана в 2019 -2020 гг.

Таблица 3

| Наименование энергетического ресурса | Год  | Производство (добыча) | Потребление в пределах ТЭК | Экспорт | Импорт |
|--------------------------------------|------|-----------------------|----------------------------|---------|--------|
| Уголь, тыс.т                         | 2019 | 2606,0                | 1878,4                     | 778,1   | 308,7  |
|                                      | 2020 | 2678,0                | 1717,4                     | 984,0   | 481,1  |
| Сырая нефть, тыс.т                   | 2019 | 233,0                 | 290,0                      |         | 50,0   |
|                                      | 2020 | 239,0                 | 178,0                      | 54,9    |        |
| Природный газ, млн м <sup>3</sup>    | 2019 | 22,4                  | 274,0                      |         | 300,0  |
|                                      | 2020 | 22,4                  | 280,0                      |         | 318,0  |
| Бензин, тыс.т                        | 2019 | 103,0                 | 576,4                      | 17,6    | 493,6  |
|                                      | 2020 | 13,2                  | 547,0                      |         | 794,0  |
| Дизельное топливо, тыс.т             | 2019 | 83,0                  | 641,2                      | 16,7    | 423,8  |
|                                      | 2020 | 57,9                  | 520,0                      |         | 577,0  |
| Мазут, тыс.т                         | 2019 | 115,4                 | 126,1                      | 44,1    | 58,3   |
|                                      | 2020 | 84,3                  | н/д                        |         | 76,4   |
| Электроэнергия, млн кВт·час          | 2019 | 15115,0               | 15115,0                    | 269,4   | 269,2  |
|                                      | 2020 | 15404,2               | 15456,7                    | 300,1   | 352,6  |

Обеспечение электроэнергией, газом, паром и кондиционированным воздухом, даже без учета добычи энергетических полезных ископаемых, является источником 58% валовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Эмиссия

углекислого газа в результате сжигания природного топлива и производства цемента в 2020 год превысила 11,5 млн т/год. Однако, если во многих странах развитие возобновляемой энергетики мотивируется необходимостью изыскания

энергетических ресурсов, обеспечивающих энергетическую безопасность страны и решение средозащитных проблем, то для Кыргызстана использование ВИЭ направлено, в первую очередь, на улучшение социально-экономического положения жителей страны. Более 60% населения Республики проживает в сельской местности, в предгорных и горных районах, где отсутствует централизованное энергоснабжение и доставка традиционного топлива затруднительна. В этих небольших населенных пунктах могут стать эффективными автономные системы энергоснабжения, ориентированные на использование не только энергии малых рек, но и на энергию солнца, ветра, биомассы, низкопотенциального тепла, геотермальной энергии.

При рассмотрении размещенных выше статистических материалов необходимо учитывать наличие расхождений в значениях одних и тех же показателей в различных источниках информации, закрытие доступа к достоверным данным или их отсутствие, желание ряда правительственных органов скрыть истину от окружающих, а иногда и умышленно исказить ее с определенной целью. В связи с этим, предлагается рассматривать собранные сведения о ТЭК стран Содружества в качестве сугубо оценочных.

Как следует из выполненного выше анализа технико-экономических и экологических показателей функционирования ТЭК центральноазиатских республик СНГ, они добывают, потребляют, импортируют и экспортируют значительные объемы ископаемого органического топлива. Развитие распределенной возобновляемой энергетики в этих странах позволит высвободить существенное количество нефти, газа и угля из топливно-энергетического оборота для использования в качестве ценного химического сырья нефте-, газо- и углекислотной промышленности. Структурные изменения ТЭК будут способствовать значительному росту ВВП, снижению локального и глобального загрязнения окружающей среды, решению многих социально-экономических проблем населения.

**Подходы к обоснованию развития ВИЭ.** Возобновляемая энергетика – отрасль, требующая существенных финансовых инвестиций. Экономическая эффективность инвестирования зависит от энергетических потенциалов конкретных видов ВИЭ в точке намечаемого строительства, выбора структуры моно или гибридной системы энергоснабжения, характеристик и стоимости входящего в нее генерирующего оборудования, экономии различных видов топлива при замещении традиционных источников возобновляемыми. Эколого-экономическая эффективность такого проекта определяется размерами предотвращаемого негативного воздействия на окружающую среду. Развитие возобновляемой энергетики в странах Содружества сдерживается отсутствием информационной и методической базы для

экономического и эколого-экономического обоснования инвестирования средств в развитие централизованного и распределенного энергоснабжения на основе ВИЭ.

Для оценки экономической и эколого-экономической эффективности проектов таких систем на стадии обоснования инвестиционных возможностей введены понятия и предложены методики расчета локальных удельных электроэнергетических, теплоэнергетических, топливных, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов различных видов ВИЭ [14]. В зависимости от вида возобновляемого источника значения потенциала оцениваются с ориентацией на единицу рассматриваемого энергетического оборудования, единицу занимаемой им площади, массовую или объемную единицу рассматриваемого возобновляемого ресурса, административно-территориальную единицу страны. Назовем эти единицы условными единицами измерения источника (ед.ист.). Во временном аспекте (ед.вр) речь может идти о среднечасовых значениях энергетических потенциалов в разрезе года, месяца, интервала суток определенного месяца. Кроме среднечасовых показателей оценка всех потенциалов может осуществляться интегрально за временные периоды продолжительностью: интервал суток и полные сутки конкретного месяца, соответствующий месяц года и весь год.

Электроэнергетические и теплоэнергетические потенциалы задают количество электрической (кВт·час/(ед.ист.·ед.вр)) и тепловой (МДж/(ед.ист.·ед.вр)) энергии, которое можно произвести с помощью оцениваемого вида ВИЭ. Топливный потенциал характеризует экономию топлива, выраженную в условных тоннах (т.у.т./ед.ист.·ед.вр)). Потенциал ресурсосбережения оценивает экономию конкретного ископаемого топлива (т/(ед.ист.·ед.вр)) при замещении его возобновляемым источником энергии. Экологический потенциал задает размеры предотвращаемого негативного воздействия (т вещества/(ед.ист.·ед.вр)). Кроме того, при снижении выбросов в атмосферу оценка суммарного воздействия производится для локального загрязнения в тоннах СО-экв., а для выбросов парниковых газов – в тоннах СО<sub>2</sub>-экв. Экономический потенциал характеризует экономию средств на приобретение и доставку органического топлива (руб./ед.ист.·ед.вр)) в результате замещения его на ВИЭ. В экономическом потенциале можно также учесть разницу в инвестициях при использовании традиционных и возобновляемых источников энергии.

Для расчета и дальнейшего применения описанных потенциалов на кафедре промышленной экологии разработана информационно-вычислительная система. В настоящее время для территории центральноазиатских стран СНГ проведена оценка локальных удельных потенциалов солнечной энергетики на географической сетке с

шагом 0,5° (30,5 км). Расчеты произведены для горизонтально расположенных и оптимально ориентированных солнечных фотоэлектрических панелей и коллекторов. В качестве исходной информации применялись значения инсоляций из всемирной база данных NASA POWER, сформированной на основе спутниковых измерений в течение последних 10 лет. Расчет технических потенциалов проведен для гибких солнечных фотоэлектрических преобразователей TCM-140FM с КПД=21% российской компании Телеком-СТВ, для солнечных коллекторов - с использованием коллекторов марки Яsolar с КПД = 83% компании Новый полюс (Россия).

Оценка потенциалов ресурсосбережения потребовала поиска информации о видах своего и импортируемого топлива, используемых в каждой из республик в энергетических целях, месторождениях, где оно было добыто, низшей теплотворной способности каждого энергетического ресурса. Рассматривались каменные и бурые угли, природный газ, мазут и дизельное топливо.

Работы по оценке потенциалов других источников возобновляемой энергии продолжаются.

#### Литература

1. Download World Economic Outlook database: April 2022 <https://www.imf.org/en/Publications/WEO/weo-database/2022/April/weo-repor> GDP based on PPP valuation of country GDP (англ.). IMF (19 апреля 2022). Дата обращения: 30 мая 2022.
2. Statistical Review of World Energy 2021. British Petroleum (14.06.2021). Дата обращения: 31 мая 2022.
3. КОНЦЕПЦИЯ сотрудничества государств-участников СНГ в сфере энергетики. Утверждена Решением Совета глав правительств СНГ от 20 ноября 2009 года <https://base.garant.ru/2568804/> Дата обращения: 31 мая 2022.
4. Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан. <https://stat.gov.kz/> Дата обращения: 1 июня 2022.
5. Агентство по привлечению инвестиций при Министерстве инвестиций и внешней торговли Республики Узбекистан. <https://invest.gov.uz/ru/investor/tek/> Дата обращения: 1 июня 2022.
6. Государственный комитет Республики Узбекистан по статистике. <https://www.stat.uz/ru/press-tsentr/novosti-goskomstata/19258-2021-yilda-o-zbekistonda-qancha-ko-mir-ishlab-chiqarilgan-3> Дата обращения: 2 июня 2022.
7. Statistical Review of World Energy 2020. BP/ [https://translated.turbopages.org/proxy\\_u/en-ru.ru.bc3967de-62a04231-405a72ed-74722d776562/https/www.bp.com/content/dam/bp/busines-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf](https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.bc3967de-62a04231-405a72ed-74722d776562/https/www.bp.com/content/dam/bp/busines-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf) Дата обращения: 4 июня 2022.
8. Satellite images show biggest methane leaks come from Russia and US. NewScientist. ENVIRONMENT. 3 February 2022. <https://www.newscientist.com/article/2306715-satellite-images-show-biggest-methane-leaks-come-from-russia-and-us/> Дата обращения: 5 июня 2022.
9. Türkmenistanyň Ýyllyk Statistik Neşiri 2019 Ýyl (на туркменском, русском и английском языках). Ашхабад: Государственный комитет Туркменистана по статистике. 2020. с. 122.
10. Обзор промышленности Таджикистана. <https://manufacturers.ru/article/obzor-promyshlennosti-tadzhikistana> Дата обращения: 5 июня 2022.
11. Природные ресурсы Таджикистана. Comunicom. <https://comunicom.ru/geografiya/247-prirodnye-resursy-tadzhikistana> Дата обращения: 6 июня 2022.
12. Статистический ежегодник Кыргызской Республики 2016 -2020. Бишкек 2021. <http://www.stat.kg/ru/publications/statisticheskij-ezhegodnik-kyrgyzskoj-respubliki/> Дата обращения: 7 июня 2022
13. Business and economic data for 200 countries. Kyrgyzstan. The U.S. Energy Information Administration <https://ru.theglobaleconomy.com/Kyrgyzstan/> Дата обращения: 7 июня 2022.
14. Wind and solar PV technical potentials: Measurement methodology and assessments for Russia. Ermolenko Boris V., Ermolenko Georgy V., Fetisova Yulia A., Proskuryakova Liliana N. Energy, Pergamon Press Ltd. (United Kingdom), v 137, № 10, p. 1001-1012

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

Морозов И.И., Васильев Е.С., Нигматуллин Д.Р., Морозова О.С., Кузнецов О. Ю., Савилов С.В.

## ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГОРЕНИИ ТОЛУОЛА НА ВОЗДУХЕ

Морозов Игорь Ильиодорович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;  
email: [igormrzv@gmail.com](mailto:igormrzv@gmail.com)

Васильев Евгений Степанович, старший научный сотрудник

Нигматуллин Данил Рифович, младший научный сотрудник

Морозова Ольга Сергеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4.

Кузнецов Олег Юрьевич, доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Савилов Сергей Вячеславович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, г. Москва, Воробьевы горы, дом 1, стр.3.

*Горение толуола в воздухе сопровождается образованием различного вида токсикантов. Важную роль в их формировании играют реакции бензильных радикалов с оксидами азота. Реакции оксидов азота с бензильными радикалами изучена методом конкурирующих реакций в температурном диапазоне 253-363К. В качестве конкурирующей реакции была использована изученная ранее реакция оксидов азота с гидроксильными радикалами. Получена температурная зависимость отношения констант скорости этих реакций.*

**Ключевые слова:** бензил, гидроксильный, радикалы, оксид азота, константа скорости реакции, масс-спектрометрия, многофотонная ионизация

## SECONDARY REACTIONS DURING THE COMBUSTION OF TOLUENE IN AIR

Morozov I.I. Vasiliev E.S., Nigmatullin D.R., Morozova O.S., Kuznetsov O.Yu., Savilov S.V.

*The combustion of toluene in the air is accompanied by the formation of various types of toxicants. An important role in their formation is played by the reactions of benzyl radicals with nitrogen oxides. The reactions of nitrogen oxides with benzyl radicals were studied by the method of competing reactions in the temperature range 253-363K. The previously studied reaction of nitrogen oxides with hydroxyethyl radicals were used as a competing reaction. The temperature dependence of the ratio of the rate constants of these reactions are obtained.*

**Keywords:** benzyl, hydroxyethyl, radicals, nitric oxide, reaction rate constant, mass spectrometry, multiphoton ionization

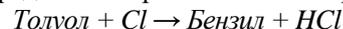
## 1. Введение

Горение толуола в воздухе сопровождается образованием различного вида токсикантов. Важную роль в их формировании играют реакции бензильных радикалов с оксидами азота. Атмосферное окисление органических примесей инициируется в основном гидроксильными радикалами и атомами галогенов. В этих процессах образуются первичные радикалы, которые затем вступают в реакции с молекулярным кислородом и оксидами азота. В городах значительная часть антропогенных органических примесей составляют ароматические соединения и спирты. Они в значительной степени ответственны за образование смога. Фотохимические модели образования смога и формирования концентраций озона требуют знания элементарных стадий этих сложных процессов. Толуол попадает в атмосферу при работе автомобильного транспорта, при нарушении технологического регламента производства и утилизации. В воздухе его время жизни от одного дня до двух недель, в зависимости от состояния окружающей среды и концентрации в атмосфере малых примесей.

При горении толуола в воздушной атмосфере образуются продукты различной реакционной способности. При взаимодействии толуола с гидроксильным радикалом образуется бензильный радикал, вступающий в реакцию с составляющими

атмосферу примесями. Очень важная вторичная реакция этого радикала с оксидами азота, которая наиболее важна для понимания процесса образования продуктов окисления толуола. Для понимания деталей процессов в лаборатории необходимо создать надежный источник бензильного радикала. В качестве такого предложена реакция атомов фтора или хлора толуолом.

Бензильные радикалы образовывались по реакции:



Толуол с атомарным хлором. образуются во внутренней трубе и в концевой зоне реактора.

Бензильный радикал в реакции с NO может протекать по следующим каналам:

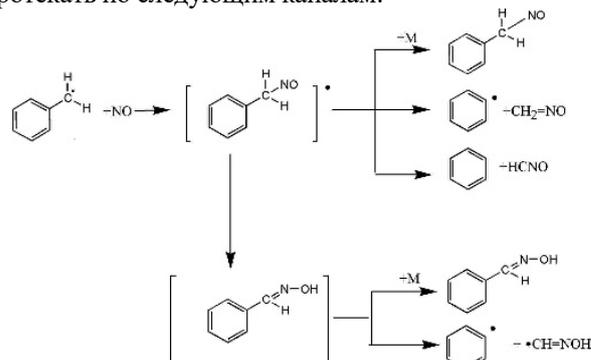


Рис.1. Схема возможных реакций бензильных радикалов с оксидами азота.

На рисунке 1 показана диаграмма возможных реакции бензил + NO. В наших экспериментах изучалась суммарная реакция расхода бензильных радикалов в реакциях с оксидами азота.

Реакция толуола с атомарным хлором изучалась методом импульсного радиолитиза в сочетании с УФ-спектроскопией. Авторы зарегистрировали УФ спектр бензильного радикала в области 210 – 340 нм. [1].

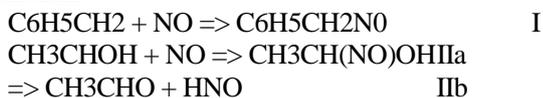
Абсолютные значения константы скорости атомов хлора с бензолом были измерены [2] с использованием метода лазерного фотолиза/инфракрасного поглощения непрерывного действия, включающего многопроходную абсорбционную ячейку типа Herriott.

Более детальная информация о атмосферных процессах с участием бензола и этанола приведены в [3,4].

Многофотонная ионизация (МФИ) применяется в исследовании кинетики химических реакций [5]. Ионизация свободных радикалов происходит в несколько стадий. Сначала происходит поглощения кванта радикалом в возбужденное состояние затем - поглощение следующего кванта приводит к фотоионизации частицы. Образовавшиеся при этом ионы детектируются масс-спектрометром. Метод МФИ очень селективный и высокочувствительный и лишен многих недостатков ионизации электронным ударом которая приводит с диссоциативной ионизацией молекул и сложностей с интерпретацией масс-спектров.

## 2. Экспериментальная часть

Методика эксперимента была опубликована в работах [6]. В настоящей работе приводится лишь краткое описание экспериментальной методики и установки.



Описание экспериментальной методики, состоящей из проточного реактора, времяпролетного масс-спектрометра с многофотонной ионизацией и ионизацией электронным ударом и системой напуска реагентов и продуктов реакции в виде молекулярного пучка была описана ранее Хоерманном и сотр. [7,8]. Эта методика была применена для детектирования радикалов CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>OH и CH<sub>3</sub>CHOH и их дейтерированных аналогов при изучении кинетики элементарных реакций в газовой фазе [8].

Масс-спектрометрия с молекулярным пучком и ионизацией радикалов с помощью многофотонной ионизации и электронным ударом была применена для исследования кинетики реакции бензильных радикалов с оксидом азота. Для изучения кинетики реакций в температурном диапазоне 250 -360K и давлении 1мб был использован метод конкурентных реакций. В качестве реакции конкурента была использована реакция гидроксиэтильного радикала с оксидом азота.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис.2. Концентрацию реагентов и продуктов реакции включая свободные радикалы измеряли масс-спектрометрическими

методами используя ионизацию электронным ударом и многофотонной ионизацией.

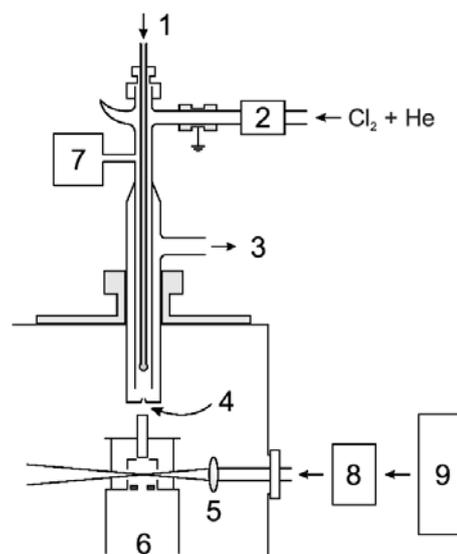


Рис.2. Время пролетный масс-спектрометр с многофотонной ионизацией. 1- инжектор, 2 – ВЧ разряд, 3 – откачка, 4 – отбор проб, 5- линза, 6- время пролетный масс-спектрометр, 7- манометр, 8 – лазер на красителях, 9 – эксимерный лазер.

В работе использовались два масс-спектрометра: в первом в качестве анализатора использовался масс-спектрометр с секторным магнитом, а во втором время пролетный масс-анализатор. Свободные радикалы детектировались методом многофотонной ионизации осуществляемого с помощью перестраиваемого лазера на красителях (Lambda Physik FL 2002) накачка которого осуществлялась эксимерным лазером (Lambda Physik LPX205 iCC). Последний работал на длине волны 308 нм (рабочая смесь XeCl) с энергией 400 мДж с длительностью импульса 28 нс и частотой повторения 5 Гц импульсов. В перестраиваемом лазере на красителях использовались следующие красители: Coumarin 153 (Dye 153) - область спектра 517 - 574 нм, max 535 нм; Coumarin 307 (Dye 307) - область спектра 480 - 540 нм, max 500 нм; Coumarin 47 (Dye 47) - область спектра 442 - 479 нм, max 460 нм; Coumarin 120 (Dye 120) - область спектра 429 - 460 нм, max 441 нм.

## 3. Методика кинетических измерений

Толуол и этанол в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции через инжектор (Рис.2). Атомы хлора получали, пропуская 5% смесь хлора в гелии через высокочастотный разряд выше по отношению к реакционной зоне. Диссоциация хлора достигала 20-60%. Давление в реакторе поддерживалось ~ 1÷2 мбар, температура устанавливалась и поддерживалась циркуляцией термостатирующей жидкости в рубашке термостатом Julado F 30 с точностью 1К. Температура измерялась термомпарой, помещенной в жидкость.

В опытах использовали: гелий высокой чистоты марки “Б” (99.99%),

толуол (97.5%; Sigma-Aldrich), этанол (98.7%, Sigma-Aldrich), NO (98.7%, Linde) (95%; Sigma-Aldrich); Cl<sub>2</sub> (98%; 5% в He).

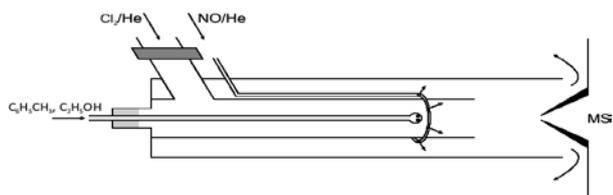


Рис.3. Схема проточного реактора.

### Кинетические эксперименты

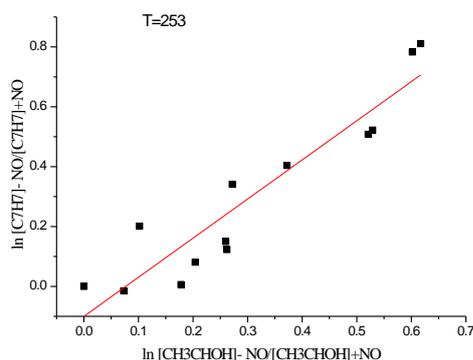


Рис. 4. Отношение констант скорости реакций оксида азота с радикалами бензил и гидроксиэтил при  $T = 253\text{K}$ .

Измерения отношения констант скорости реакций оксида азота с бензил и гидроксиэтил радикалами проводилось в температурном диапазоне от 252 до 363K с интервалом 10K. Результаты этих температурных экспериментов представлены в виде зависимости Аррениуса на рис 5.

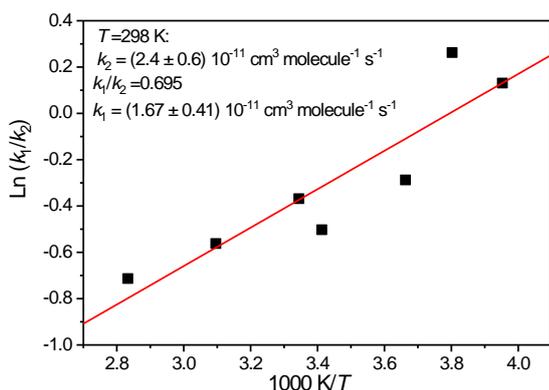


Рис.5. Зависимость отношения констант скорости реакции оксида азота с радикалами бензил и гидроксиэтил радикалами от температуры.

### 4. Выводы

Методом конкурирующих реакций в проточном реакторе изучена кинетика реакций бензила и гидроксиэтила с оксидом азота в температурном диапазоне 250 - 360 K и давлении 1 мбар. Получена

температурная зависимость отношения констант скорости этих реакций.  $k_1/k_2 = 0.043 \times \exp(6.9 \text{ кДж моль}^{-1} / RT)$

Используя литературные данные [9] получено значения константы скорости реакции NO с бензилом  $k_1 [298 \text{ K}] = 1.67 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Настоящая работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ (№122040500058-1 и №122040500060-4) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-05-50076 (Микромир)).

### Список литературы

1. Marceft F., Pagsberg P.// UV spectra and kinetics of radicals produced in the gas phase reactions of Cl, F and OH with toluene, Chem. Phys. Lett., 1993, 209,5-6, 445, doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-
2. Smith, J.D.; DeSain, J.D.; Taatjes, C.A., Infrared Laser Absorption Measurements of HCl(v=1) Production in Reactions of Cl Atoms with Isobutane, Methanol, Acetaldehyde, and Toluene at 295 K, Chem. Phys. Lett. 2002. 366, 417. doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01621-4
3. Vereecken, L. Reaction Mechanisms for the Atmospheric Oxidation of Monocyclic Aromatic Compounds. In Advances in Atmospheric Chemistry; Barker, J. R.; Steiner, A. L.; Wallington, T. J., Eds.; World Scientific: NJ, 2019; Chapter 6, Vol. II, pp 377–527.
4. Taketani, F., Takahashi, K., Matsumi, Y., Wallington, T.J. // Kinetics of the reactions of Cl\*(2 P 1/2) and Cl(2 P 3/2) atoms with CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, n-C 3H 7OH, and i-C 3H 7OH at 295 K, J. Phys. Chem. A, 2005, 109(17), 3935. https://doi.org/10.1021/jp050055t
5. Morozov I.I., Hoyermann K., // Doklady physical chemistry, 1997, 355(1-3), 212.
6. Hold, M. Hoyermann, K. Morozov I., Zeuch T., Zeitschrift Phys. Chem. 223 (2009) 409–426.
7. Heinemann-Fielder P., Hoyermann K.// The Application of Multi-Photon Ionization Mass Spectrometry to the Study of the Reactions O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, F + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, F + c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, F + CH<sub>3</sub>OH, H + CH<sub>2</sub>OH and O + CH<sub>3</sub>O, Ber. Bunsenges Phys Chem, Vol 92, 12, 1988, 1472. doi.org/10.1002/bbpc.198800354
8. Edelbüttel-Einhaus J., Hoyermann K., Rohde G., Seeba J. // The detection of the hydroxyethyl radical by rempi/mass-spectrometry and the application to the study of the reactions CH<sub>3</sub>CHOH+O and CH<sub>3</sub>CHOH+H, Symposium (International) on Combustion, 1992, 4, 1, 661. doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80081-0
9. Miyoshi A., Matsui H., Washida N. // Reactions of hydroxyethyl radicals with oxygen and nitric oxide, Chem. Phys. Lett., 1989, 160(3), 291. doi.org/10.1016/0009-2614(89)87598-0

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 12 (261)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9