

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 8

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 8 (287). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 150 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», 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

Архипова Е.О., Шульц Л.В., Красноштанова А.А.

Выделение полифенолов из листьев тысячелистника и оценка их эффективности как ингибиторов амилазы6

Архипов И.А., Баурина М.М.

Перспективы создания ферментированных напитков на основе лекарственных трав9

Астахов П.С., Трофимова В.Р., Долгов А.А., Мурзина Е.Д.

Оценка деструктивного воздействия личинок *Galleria mellonella* на полимерные материалы12

Балахонкин Ю.О., Ванюшенкова А.А., Калёнов С.В., Белов А.А.

Антиоксидантная активность наночастиц серебра15

Брагазина Е.М., Ермоленко Б.В.

Кормовой потенциал в задачах эколого-экономического анализа возможных направлений использования растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности19

Панфилова Е.В., Бурлакова А.В.

Использование вторичного сырья после выделения пектина из плодов айвы22

Ветютнева Е. В., Нистратов А.В.

Обоснование режима пиролиза автотранспортных отходов термографическим анализом их компонентов.....25

Винсковская В.М., Завойко Д.С., Калёнов С.В., Побережный Д.Ю.

Влияние окислительного стресса на биосинтез наночастиц серебра бактериями28

Горчакова Л.Д., Смирягин Е.А., Шевченко А.Т., Рудова А.Л., Семишова Л.С., Евдокимова С.А., Кареткин Б.А.

Сравнительное исследование топинамбура, лопуха и желудей как пребиотического сырья для культивирования бифидобактерий31

Ефимов А.Е., А.Г. Бубнов, Гусев Г.И.

Влияние размера диэлектрического зазора в реакторе на надёжность очистки воздуха от формальдегида в плазме барьерного разряда34

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

Исследование переработки ископаемого угля месторождения тиджит как сырья для производства активных углей парогазовой активацией37

Источникова А.В., Беляновская А.А., Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

Оценка эффективности биodeградации поливинилхлорида микроорганизмами41

Калашников П.П.

Разработка питательной среды на основе плодово-ягодного сырья для получения функциональных напитков44

Кашипова Э.Р., Кузнецов И.О., Иванцова Н.А.

Применение спектрофотометрических методов количественного определения сульфадимезина при его окислении озоном47

Кудряшова И.Д., Тихонова И.О. Оценка выбросов парниковых газов при реализации системы обращения с ТКО в Кемеровской области.....	50
Кузнецова Е.А., Нистратов А.В. Схема очистки фенолформальдегидных сточных вод	53
Кускова А.В., Аралова П.К., Морозова Е.А., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С. Фитостимулирующие свойства <i>Trichoderma viride</i> при использовании в составе органоминерального удобрения	56
Лукин А.С., Баурин Д.В., Вассерман Л.А. Влияние прорастания на морфологию гранул и термодинамические свойства крахмала семян гороха	60
Любушкин Т.Г., Пономарева Е.А., Иванов А.А., Мостовык П.Р. Окислительные свойства растворов пероксодисерной кислоты различной температуры в присутствии переходных металлов	64
Малистина А.Л., Ермоленко Б.В. Задача выбора оптимальных направлений энергетического использования твердых коммунальных и производственных отходов	67
Марьев В.А., Шушпанова Д.В. Использование резинобитумной композиции из вторичного резиносодержащего сырья в дорожном хозяйстве	71
Носова Т.И., Нишукова М.А. Исследование влияния добавки пуллулана на процесс коагуляционной очистки сточных вод от взвешенных примесей	75
Павленко Е.О., Писаревская В.А., Ребрина А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С. Исследование способности <i>Streptomyces rimosus</i> B1204 к развитию на различных источниках углерода	78
Петров А.С., Скрыпкин К.И., Курилкин А.А., Нистратов А.В. Модифицирование силикагелей продуктами пиролиза растительного сырья и трансформаторного масла	83
Писарева А.А., Пересунько Ю.Д. Оценка эффективности деструкции фенола пероксодисерной кислотой с применением Advance oxidation processes	87
Подольская К., Баурина М.М. Определение принадлежности микроорганизмов к систематическим группам с использованием методов анализа пангеномов	90
Саранцева А.А. Оценка потенциала применения феррата натрия в качестве реагента-дезинфектанта для очистки сточных вод пищевых производств	94
Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Горючие ископаемые и растительные отходы Мьянмы как сырье для получения углеродных адсорбентов	97

Северова Н.С., Прутских М.С., Ермоленко Б.В. Предпосылки развития возобновляемой энергетики на территории республики казахстан	100
Семенова А.А., Безяева А.Д., Красноштанова А.А. Выделение белка из биомассы цианобактерий <i>spirulina platensis</i>.....	106
Тихонова В.И., Иванцова Н.А. Сравнение эффективности фотоокисления лекарственных препаратов в присутствии персульфата калия и пероксодисерной кислоты	109
Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Самодуров А.А., Братков И.В., Десятов А.В. Сферический графит для анодов литий-ионных аккумуляторов.....	112
Хохловкин А.А., Пхью М. У. Кекшоева А.С., Антропова И.Г., Фенин А.А., Калёнов С.В. Изучение устойчивости галобактерий к действию ионизирующего излучения	116
Ческидова В.В., Артемова Е.Д., Красноштанова А.А. Получение полисахаридных микрочастиц на основе комплексов геллана и ксантана с хитозаном методом ионотропного гелеобразования	120
Чурина А.А., Кузнецов В.В., Иванцова Н.А. Очистка сточных вод фармацевтического предприятия от тетрациклина	123
Шапошникова М.С., Гурзо А.С., Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Подбор эффективных бактериальных продуцентов экзополисахаридов	125
Шлапак С.А., Тихонова И.О. Оценка выбросов парниковых газов по этапам жизненного цикла отхода на примере отработанных шин.....	128
Шлыкова А.Ю., Гуина Е.М. Оценка эффективности очистки воды от метиленового синего с помощью фотохимического окисления и Фентон-процесса	131
Абрамова А.А., Кочетков С.А., Калёнов С.В. Изменение в составе клеток дрожжей <i>Saccharomyces cerevisiae</i> и <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> при длительном периодическом стрессовом воздействии	133
Борковская Е.В., Бухарева Ю.О., Гарманова Е.С., Ерохин Л.М., Красноштанова А.А. Исследование взаимодействия иммобилизованных глюкоамилазы и альфа-амилазы с носителями на основе альгината и хитозана.....	136
Быкова А.А., Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Решетова О.В., Белов А.А. Исследование влияния условий иммобилизации и хранения на антиоксидантную активность цистеина	140
Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Быкова А.А., Белов А.А. Влияние продуктов гидролитической деструкции диальдегидцеллюлозы на антиоксидантную активность цистеина.....	144

УДК 615.322

Архипова Е.О., Шульц Л.В., Красноштанова А.А.

Выделение полифенолов из листьев тысячелистника и оценка их эффективности как ингибиторов амилазы

Архипова Екатерина Олеговна – студентка бакалавриата группы Э-37 кафедры биотехнологии; arkipova_caty@mail.ru.

Шульц Леонид Викторович – аспирант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье подобраны условия многократной экстракции полифенолов спиртовым и ацетоновым экстрагентом, а также проведена оценка способности полифенолов изменять активность амилазы. Установлен ингибирующее действие полифенолов при высоких концентрациях – выше 0,244 г/л и активирующее действие – при низких концентрациях до 0,185 г/л на амилазу при переваривании крахмала.

Ключевые слова: тысячелистник, полифенолы, ингибирование, амилаза, дробная экстракция.

ISOLATION OF POLYPHENOLS FROM YARROW LEAVES AND EVALUATION OF THEIR EFFECTIVENESS AS INHIBITION OF AMYLASE

Arhipova E.O.¹, Shults L.V.¹, Krasnoshtanova A.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The conditions of multiple extraction of polyphenols with an alcohol and acetone extractant are selected in the article, and the ability of polyphenols to change the activity of amylase is evaluated. The inhibitory effect of polyphenols at high concentrations above 0,244 g/l and the activating effect at low concentrations up to 0,185 g/l on amylase during starch digestion has been established.

Keywords: yarrow, polyphenols, inhibition, amylase, fractional extraction.

Введение

В настоящее время растет интерес к практическому применению полифенолов, выделяемых из растительного сырья. В качестве примера такого растительного сырья в данной работе были выбраны листья тысячелистника.

Химический состав листьев тысячелистника достаточно разнообразный. В них содержится алкалоид ахилиен, дубильные вещества, сложные эфиры, органические кислоты, гликозиды, спирты, эфирные масла, витамины К, С и А, амины: холин, стахидрин [1]. Важными компонентами являются полифенолы, продукты вторичного метаболизма

растений. Среди них различают флавоноиды и другие фенольные вещества. Флавоноиды представляют собой соединения со структурой из двух фенольных колец и оксигенированного гетероцикла, которые можно разделить на флаванолы, флавоны, халконы, изофлавоны, флаванолы и флаваноны в соответствии с их структурой. К другим фенольным веществам относятся фенольные кислоты, дубильные вещества, лигнаны, в основном относящиеся к классу веществ, которые должны содержать по крайней мере одно ароматическое ядро и более одной гидроксильной группы. В листьях тысячелистника преобладают 7-О-гликозиды апигенина и лутеолина (рис. 1) [2].

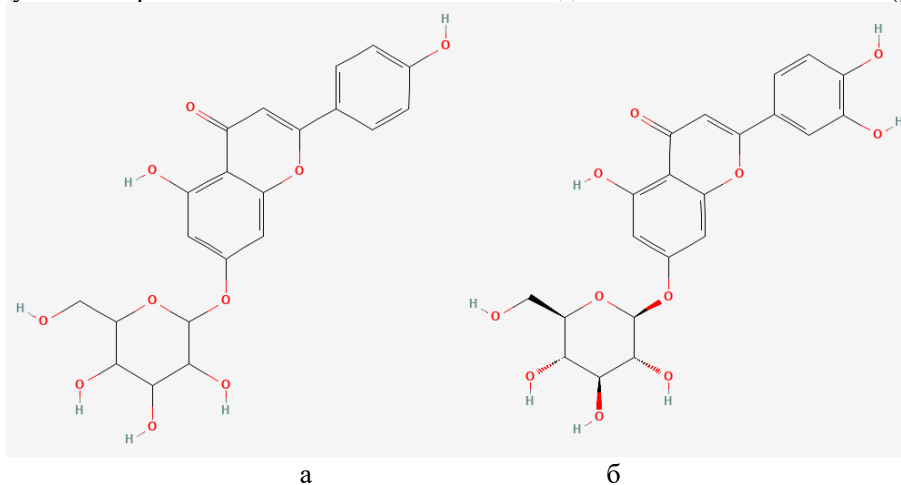


Рисунок 1. 7-О-гликозиды апигенина (а), лутеолина (б)

Экстракт листьев тысячелистника используется в качестве профилактики и лечения воспалительных процессов, желудочно-кишечных расстройств, снятия болевых ощущений и проявляет антибактериальную,

антиплазмодальную и противоязвенную активность из-за своего богатого фитохимического состава. Но также он может применяться и в косметологии, где экстракты из трав, листьев или

цветков рекомендуются в качестве очищающих, увлажняющих, смягчающих, кондиционирующих, маскирующих и освежающих ингредиентов. Экстракты, полученные из трав, листьев и цветков, также богаты природными антиоксидантами — ценными активными ингредиентами антивозрастной и защищающей кожу косметики [3].

α -Амилаза является ключевым ферментом переваривания крахмала, так как отвечает за его гидролиз до декстринов, которые далее разрушаются до глюкозы. Гипергликемия является одним из симптомов нарушения углеводного обмена, что приводит к повышению сахара в крови. Ингибирование активности данного фермента полифенолами помогает контролировать переваривание крахмала и регулирует гипергликемию [4].

Ингибирующая способность полифенолов связана с их молекулярной структурой. Наличие гидроксильных групп в их структуре способно усиливать ингибирующую активность. Это связано с тем, что группы $-OH$ образуют водородные связи с активным центром фермента через H -связи между периферическими гидроксильными группами флавоноидов и каталитическими остатками фермента. Полифенолы ингибируют α -амилазу путем прямого связывания с ферментом и / или образования комплексов с крахмалом посредством водородных связей и гидрофобных взаимодействий [5-6].

Целью данной работы является проверка эффективности полифенолов листьев тысячелистника в качестве ингибиторов панкреатической амилазы при переваривании крахмала в среде желудочно-кишечного тракта, а также возможность использования листьев тысячелистника для экстракции повторно.

Экспериментальная часть

Ранее были подобраны наилучшие условия для выделения полифенолов из экстракта тысячелистника. Для этого были приготовлены экстракты тысячелистника с разными концентрациями ацетона и спирта, которые в дальнейшем исследовались на содержание флавоноидов при разных температурах и продолжительности экстракции. В итоге для спиртового экстрагента наилучшими условиями являлись: 45%-й раствор этилового спирта при температуре 60°C, а для ацетонового экстрагента - 40%-й раствор ацетона при температуре 55°C.

Далее проводили последовательное многократное извлечение полифенолов из листьев тысячелистника, которое доказывает возможность многократного использования сырья. Для спиртового экстрагента экстракцию проводили при 80°C в течение 30 минут трижды. Для ацетонового экстрагента экстракцию проводили при 55°C в течение 45 минут также трижды. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность многократной экстракции полифенолов из листьев тысячелистника.

Кратность экстракции	Концентрация полифенолов, г/л (спиртовой экстракт)	Концентрация полифенолов, г/л (ацетоновый экстракт)
1	0,269	0,243
2	0,063	0,043
3	0,016	0,016

Как видно из таблицы 1, проведение экстракции с кратностью более трех неэффективно, так как концентрация полифенолов в третьем экстракте в 17 раз ниже, чем в первом. Целесообразно проводить экстракцию не более 2-х раз.

Следующим этапом стало исследование влияния полифенолов на активность панкреатической амилазы в среде, имитирующей среду кишечника (SIF) [7]. Для этого изначально проводили серию разбавлений экстракта с получением следующих концентраций полифенолов: 0,052 г/л (1:5); 0,089 г/л (2:5); 0,117 г/л (3:5); 0,138 г/л (4:5); чистый экстракт 0,311 г/л. Также в качестве контроля измеряли активность амилазы в среде чистого экстрагента.

Крахмальный клейстер готовили с использованием 0,2 г картофельного крахмала и 20 мл SIF. Затем нагревали на водяной бане до полной клейстеризации крахмала. Далее были приготовлены шесть проб, содержащих 0,2 мл раствора крахмала, 2,4 мл среды SIF и 0,5 мл разведённого экстракта. После этого в каждую пробирку добавили 0,1 мл раствора фермента, содержащего панкреатическую амилазу с активностью 21,2 ЕД/мл, и проводили

инкубирование при 40°C. По истечении 5 минут были отобраны пробы по 0,5 мл, в которые добавили 0,25 мл трихлоруксусной кислоты для остановки ферментативной реакции.

Далее в пробах определили содержание редуцирующих веществ методом Миллера с динитросалициловой кислотой (ДНСК). Для этого к пробам добавили 1 мл реактива ДНСК, после чего их нагревали на водяной бане в течение 10 мин, а затем к ним добавили 2,25 мл дистиллированной воды. Была измерена оптическая плотность при 546 нм. С помощью пересчетного коэффициента, полученного с помощью калибровочного графика, построенного по глюкозе, получили значения концентраций редуцирующих веществ, и был построен график зависимости концентрации редуцирующих веществ, образовавшихся при переваривании крахмала, в присутствии панкреатической амилазы от концентрации полифенолов (рисунок 2):

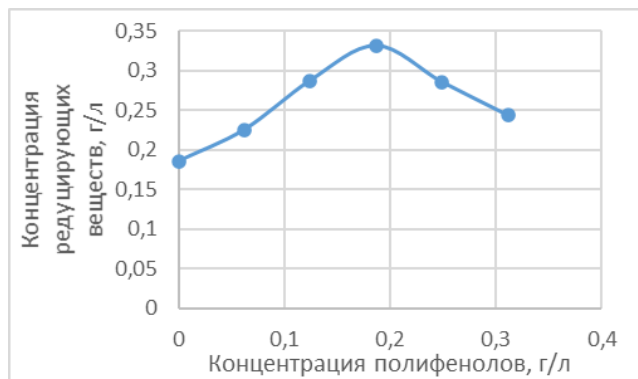


Рисунок 2. Зависимость концентрации редуцирующих веществ от концентрации полифенолов.

Рассматривая полученную графическую зависимость, можно заметить, что при концентрациях ниже 0,187 г/л полифенолы действуют как активаторы фермента амилазы. Начальная скорость реакции напрямую отражает активность фермента. Ингибирование α -амилазой фенольного соединения определяется в соответствии со скоростью истощения субстрата в отсутствие и присутствии ингибитора [8]. При дальнейшем повышении концентрации флавоноидов они проявляют ингибирование фермента.

Аналогично могут действовать алкилрезорцины. Они также являются вторичными метаболитами растений и имеют схожую структуру из бензольного кольца с двумя гидроксильными группами. Алкилрезорцины способны выступать в роли ингибиторов и активаторов ферментов. В этом наблюдается схожесть с полифенолами, так как они при малых концентрациях вызывают активацию фермента, а при высоких – ингибирование. Например, метилрезорцин действует как активатор на ферменты класса гидролаз и повышает их активность. Гексилрезорцин имеет более гидрофобную структуру и в зависимости от концентрации, может быть как ингибитором, так и активатором ферментной активности [9-10].

Заключение

1. Были проведены многократные экстракции полифенолов из листьев тысячелистника ацетоновым и спиртовым экстрагентом. Было установлено, что наиболее эффективной для обоих экстрагентов является двукратная экстракция.

2. Определено влияние спиртового экстракта полифенолов тысячелистника на активность панкреатической амилазы. Установлено, что он оказывает ингибирующую способность в высоких концентрациях полифенолов. Наблюдаемый

максимум активности, соответствующий концентрации полифенолов 0,187 г/л, показывает способность полифенолов тысячелистника при низких концентрациях действовать на фермент в качестве активаторов.

Список литературы

1. Чусовитина К. А., Карпучин М. Ю. Фармакологические особенности тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.) //Аграрное образование и наука. – 2019. – №. 4. – С. 31.
2. Петровец И. А. Водная экстракция флавоноидов тысячелистника травы. – 2022.
3. Чешский К. et al. Фитохимическое профилирование, антиоксидантная и тирозиназная регуляторная активность экстрактов из травы, листьев и культуры *Achillea millefolium* (тысячелистника) In Vitro //Молекулы. – 2023. – Т. 28. – №. 12. – С. 4791
4. Sun L., Wang Y., Miao M. Ингибирование α -амилазы полифенольными соединениями: переваривание субстрата, связывающие взаимодействия и вмешательство в питание // Тенденции в науке и технологии пищевых продуктов. – 2020. – Т. 104. – С. 190-207.
5. Вишванатан Р. и др. Структурно-функциональные взаимосвязи в связывании (поли) фенола с ферментом: прямое ингибирование α -амилаз слюны человека и поджелудочной железы //Food Research International. – 2024. – С. 114504.
6. Д'Коста А. С., Борднав Н. Ингибирование переваривания крахмала флавоноидами: роль кинетики связывания флавоноидов с амилазой // Химия пищевых продуктов. – 2021. – Т. 341. – С. 128256.
7. Minekus M. et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food—an international consensus // Food & function. – 2014. – Vol. 5. – №. 6. – P. 1113-1124
8. Чжан Дж. и др. на ингибирование α -амилазы определенного пищевого полифенола преимущественно влияет концентрация α -1,4-глюкозидных связей в крахмалистых и искусственных субстратах //Food Research International. – 2022. – Т. 157. – С. 111210.
9. Martirosova E. I. et al. Regulation of β -amylase activity by alkylresorcinols //Moscow University Chemistry Bulletin. – 2014. – Т. 69. – С. 180-186.
10. Krupyanskii Y. F. et al. Influence of chemical chaperones on the properties of lysozyme and the reaction center protein from *Rhodobacter sphaeroides* //Biophysics. – 2011. – Т. 56. – С. 8-23.

УДК 663.126

Архипов И.А., Баурина М.М.

Перспективы создания ферментированных напитков на основе лекарственных трав

Архипов Иван Александрович – студент 2 курса магистратуры группы МЭ-23 кафедры биотехнологии;

ArkhipovIA@bk.ru

Баурина Марина Михайловна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии;

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрен обзор сырья из лекарственных трав *Cymbopogon citratus*, *Zingiber officinale*, *Moringa oleifera*, *Mentha*, и *Curcuma longa*, было дано ботаническое описание и определены вкусовые особенности сырья. Также был произведен анализ химического состава сырья, и его медицинский потенциал как функционального питания.*

Ключевые слова: сырье, лекарственные травы, ферментированные напитки, функциональное питание

The prospect of production for fermented beverages of natural herbs

Arkhipov I.A., Baurina M.M.

*The article reviews the raw materials of the herbs *Cymbopogon citratus*, *Zingiber officinale*, *Moringa oleifera*, *Mentha*, and *Curcuma longa*, botanical description and flavour characteristics of the raw materials. The chemical composition of the raw material and its medicinal potential as a functional food were also analysed.*

Keywords: raw materials, medicinal herbs, fermented beverages, functional nutrition

Введение

Напитки на основе ферментации – это древний метод и продукт используемый в индустрии напитков. Ферментированный чай, комбуча, алкогольная продукция – это примеры напитков употребляемых людьми [1].

Комбуча и кефир – два широко известных ферментированных напитка, обладающие многочисленными полезными свойствами. Закваски, используемые для их приготовления, содержат микроорганизмы, которые функционируют как микроскопические биотехнологические агенты, производящие питательные вещества с антимикробным и противораковым эффектом. Эти вещества модулируют кишечную микробиоту и оказывают положительное воздействие на желудочно-кишечный тракт [2].

Ферментированные продукты, включая напитки, представляют собой пищевые изделия, полученные путем брожения – биохимического процесса, основанного на окислительно-восстановительных превращениях органических соединений в анаэробных условиях, осуществляемого микробиологическими агентами, входящими в состав закваски [3-4].

В ходе брожения исходные вещества частично перерабатываются и расщепляются, что изменяет вкусовые свойства продукта и обогащает его новыми биологически активными веществами, ранее не свойственными данному продукту [3].

Ферментация напитков – древний метод, практиковавшийся на протяжении тысячелетий. С развитием производственных технологий и маркетинга безалкогольных напитков он постепенно исчезал из быта и общин, но в последнее время культура ферментации напитков переживает возрождение [1].

В связи с тем, что в настоящее время наблюдается рост популярности функциональной пищи, к которой относятся и ферментированные напитки. Комбуча и Кефир, два древних

ферментированных напитка, как и другая ферментированная продукция, стали популярными благодаря своим свойствам как функциональной пищи. Термин «функциональная пища» был введен в начале 1990-х годов для обозначения продуктов, которые не только обеспечивают основное питание, но и содержат биологически активные соединения, способствующие улучшению здоровья. Разработка функциональных продуктов питания положительно повлияла на пищевую промышленность, так как все больше людей начинают заботиться о своем здоровье и искать продукты, которые предоставляют конкретные преимущества для здоровья, помимо основной питательной ценности [5-6].

В рамках исследовательской работы используется термин “ферментированные напитки на основе лекарственных растений”, под ним предполагается что в качестве сырья для ферментации используются травянистые растения с лекарственными свойствами, которые должны разнообразить вкусовые особенности индустрии напитков, и выступать в качестве функционального питания, с помощью переноса полезных питательных элементов.

Экспериментальная часть

Основной целью этой исследовательской работы является анализ растительного сырья, как источника новых вкусов ферментированных напитков, и их анализ как функционального питания.

Объектом исследования являются лекарственные травы – *Cymbopogon citratus*, *Zingiber officinale*, *Moringa oleifera*, *Mentha*, и *Curcuma longa*.

Был проведен анализ и описание используемого растительного сырья, для определения вкусовых особенностей, которые они могут передать напитку, и их известного культурного потенциала как функциональной пищи.

Челнобородник лимонный (*Cymbopogon citratus*), также известный как лимонная трава, представляет собой многолетнее травянистое растение из рода Цимбогон. Оно формирует плотные

дерновины. В качестве сырья используются листья и зерна [7]. В терапевтических целях клубни членобородника применяются при поносе, метеоризме и как мочегонное средство. Также они используются при кашле и воспалительных заболеваниях дыхательных путей. Эфирное масло членобородника применяется при насморке и как потогонное средство [8]. Согласно исследованию, напиток на основе *Cymbopogon citratus* обладает терпким и лимонным вкусом, интенсивным запахом и приятным послевкусием [9].

Имбирь (*Zingiber officinale*) — многолетнее травянистое растение, часто называемое в русском языке просто имбирем; так называют и сырые или переработанные корневища этого растения. Корни имбиря придаточные, образующие мочковатую корневую систему. Корневище, представляет собой видоизмененный подземный побег, от которого отходят зеленые надземные побеги и придаточные корни. Корневище покрыто пробкой, центральный цилиндр состоит из кольца сосудисто-волокнистых пучков, паренхимы с многочисленными клетками, содержащими эфирное масло желто-зеленого цвета [7]. В качестве сырья используется корневище имбиря. Имбирь в виде настоя, настойки или порошка применяется при заболеваниях суставов (артрит, артроз, остеоартроз), морской болезни, язвенной болезни желудка, для улучшения пищеварения, при атеросклерозе, нарушениях жирового и холестеринового обмена, для нормализации состояния кровеносных сосудов. Кроме того, имбирь является иммуномодулятором, что используется для профилактики простудных заболеваний. Имбирь обладает острым, жгучим вкусом и пряным ароматом. Чай с имбирем имеет острый, пряный и согревающий вкус с кисло-сладким послевкусием.

Моринга масличная (*Moringa oleifera*) — дерево из рода Моринга семейства Моринговые. Оно хорошо ветвится и в природных условиях достигает высоты до 10 м, диаметр ствола составляет 60-70 см. Имеет подземные клубни диаметром около 20 см. Листья очередные, сложные непарноперистые, поникающие, с широкояйцевидными листочками длиной 1-2,4 см. Соцветия кистевидные, длиной до 30 см [7]. В качестве сырья используются листья моринги. Хотя высококачественные доказательства медицинского влияния моринги на человека отсутствуют, фитохимический анализ выявил в сырье вещества с антиоксидантными и противовоспалительными свойствами [10]. Продукты на основе моринги имеют сладкий вкус, напоминающий нейтральный шпинат с легким цитрусовым ароматом.

Мята (*Mentha*) — род растений семейства Яснотковые. Это ароматные, преимущественно многолетние травы с широко распространенными подземными и надземными столонами и прямостоячими, четырехгранными, ветвистыми стеблями. Листья противоположные, от продолговатых до ланцетных, часто опушенные, с пильчатым краем [7]. Мята используется как лекарственное растение для лечения болей в желудке и груди. Существует

несколько вариантов ее применения в медицине, а также предварительные исследования возможного использования для лечения синдрома раздраженного кишечника. Ментол и эфирное масло мяты также применяются в ароматерапии, которая может быть полезна для облегчения послеоперационной тошноты [11-12]. Мята обладает ароматным, свежим, пряным и холодным вкусом. Листья мяты, не очень сочные и шершавые, раскрывают свою ароматическую композицию при измельчении.

Куркума длинная (лат. *Curcuma longa*) — многолетнее травянистое растение из рода Куркума (*Curcuma*) семейства Имбирные (*Zingiberaceae*). Клубневидное корневище куркумы, известное как желтый корень, имеет желтовато-серую окраску и почти округлую форму диаметром до 4 см, с кольцевыми рубцами от листьев. От корневища отходят многочисленные тонкие корни, некоторые из которых заканчиваются небольшими клубнями [7]. В 2019 году Европейское агентство по лекарственным средствам пришло к выводу, что травяные чаи с куркумой или другие формы, принимаемые внутрь, могут применяться для облегчения легких проблем с пищеварением, таких как чувство сытости и метеоризм, основываясь на их давнем традиционном использовании [13]. Куркума придает продуктам золотистый цвет и обладает слабо-жгучим, слегка горьковатым вкусом, напоминающим имбирь.

Для реализации проанализированного сырья в качестве ферментированного напитка, листья и корневища растений необходимо подвергнуть процессу ферментации. Ферментация осуществляется *Saccharomyces cerevisiae* с добавлением сахара и воды обратного осмоса. Далее будут приведены основные биологически активные соединения содержащиеся в сырье из лекарственных трав, которые могут выделяться в продукт.

Полифенолы представляют собой сложные вторичные фенольные метаболиты, широко распространенные в растениях, главным образом в плодах, листьях, корнях и кожуре. Польза природных полифенолов для организма человека заключается преимущественно в антиоксидантной активности и улучшении инсулинорезистентности [14-15]. Определение полифенолов проходило методом хроматографии, описанным Кочетовым [16].

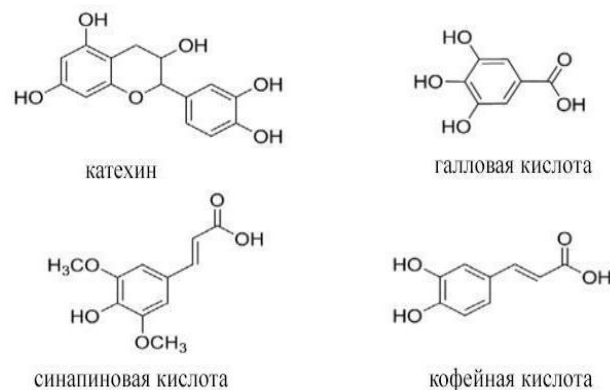


Рис.1. пример разнообразия полифенолов в составе сырья

Флавоноиды — это группа соединений, состоящих из двух бензольных колец (А- и В-колец) с фенольными гидроксильными группами, соединенных через три центральных атома углерода. Основное ядро флавоноидов представляет собой 2-фенилхромон. К структуре флавоноидов часто присоединяются функциональные группы, такие как фенольный гидроксил, метокси, метил и изопентенил. Эти соединения обладают способностью уменьшать проницаемость и ломкость капилляров, тормозить свертывание крови и повышать эластичность эритроцитов [17-18]. Определение флавоноидов проводилось качественным химическим анализом описанным по методике описанной Шах, М.Д., Хоссейн, М.А. [19].

Терпеноиды и их производные — это соединения, являющиеся производными мевалоновой кислоты с изопреновыми единицами (C5) в качестве основной структурной единицы их молекулярного скелета. В травяных чаях терпеноиды включают олеаноловую кислоту, урсоловую кислоту, фриделин, сапонин Д акебии и илексгенин В. Эти соединения снижают воспаление в тканях и организме, что используется в медицинской практике при лечении некоторых заболеваний [20]. Терпеноиды улучшают обмен веществ, нормализуя баланс углеводов и липидов, а также обладают противовоспалительным, седативным и мочегонным эффектами [21]. Определение присутствия терпеноидов проводилось с помощью теста Сальковского [22].

Заключение

В ходе исследования были описаны новое сырье способное разнообразить и обогатить вкусовые свойства индустрии ферментированных напитков. Были выделены биологически активные вещества, которые при ферментации напитка могут придать ему свойства для терапевтического эффекта. Так, напитки могут служить как антиоксиданты, в качестве противовоспалительных и противомикробных средств.

Список литературы:

- Osipova M. V. Use of clarifying agents in technological process of kvass production //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2020. – Т. 613. – №. 1. – С. 012100.
- Iglesias A. et al. Developments in the fermentation process and quality improvement strategies for mead production //Molecules. – 2014. – Т. 19. – №. 8. – С. 12577-12590.
- Пиневиц А. В. Микробиология. Биология прокариотов: в 3 т. — СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2007. — Т. 2. — 331 с
- Г. А. Белова, И. П. Бузов, К. Д. Буткус. Технология сыра. — М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1984. — 312 с.
- Hasler C. M. Functional foods: benefits, concerns and challenges—a position paper from the American Council on Science and Health //The Journal of nutrition. – 2002. – Т. 132. – №. 12. – С. 3772-3781.
- Kim J., Adhikari K. Current trends in kombucha: Marketing perspectives and the need for improved sensory research //Beverages. – 2020. – Т. 6. – №. 1. – С. 15.
- Тимонин А.К. Ботаника: в 4 т. Высшие растения : учебник для студ. высш. учеб. заведений. - Москва: Издательский центр «Академия», 2007. - 352 с.
- In vitro activity of the essential oil of *Cymbopogon citratus* and its major component
- Negrelle R. R. B., Gomes E. C. *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf: chemical composition and biological activities //Revista Brasileira de Plantas Medicinai. – 2007. – Т. 9. – №. 1. – С. 80-92.
- Don S. M., Rambli M., Nore B. F. Fermented beverages of natural herbs: *Cymbopogon citratus*, *Zingiber officinale*, *Moringa oleifera*, *Mentha*, and *Curcuma longa* //Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2024. – С. 103201.
- Prance G., Nesbitt M. (ed.). The cultural history of plants. – Routledge, 2012.
- Shams R. et al. Peppermint oil: clinical uses in the treatment of gastrointestinal diseases //JSM Gastroenterol Hepatol. – 2015. – Т. 3. – №. 1. – С. 1035.
- Oyeyinka A. T., Oyeyinka S. A. *Moringa oleifera* as a food fortificant: Recent trends and prospects //Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. – 2018. – Т. 17. – №. 2. – С. 127-136.
- Ren K. et al. Non-camellia tea in China: traditional usage, phytochemistry, and pharmacology //Chinese Herbal Medicines. – 2019. – Т. 11. – №. 2. – С. 119-131.
- Ji M. et al. Advanced research on the antioxidant activity and mechanism of polyphenols from *Hippophae* species—A review //Molecules. – 2020. – Т. 25. – №. 4. – С. 917.
- Кочетова М. С. и др. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии //Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №. 1. – С. 88-100.
- Машковский, М. Д. Лекарственные средства. — 15-е изд. — М. : Новая Волна, 2005. — С. 629—630. — 1200 с.
- Wüpper S., Lüersen K., Rimbach G. Chemical composition, bioactivity and safety aspects of Kuding tea—From beverage to herbal extract //Nutrients. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2796.
- Shah, M.D., Hossain, M.A., 2014. Total flavonoids content and biochemical screening of the leaves of tropical endemic medicinal plant *Merremia borneensis*. Arab. J.
- Шадеркина В.А., Шадеркин И.А. Терпены и их применение в клинической практике // ЭКУ. 2019. №1.
- Orimadegun B. E. et al. Quantitative analyses of phytochemical and trace elements contents of daily detox, herbal tea consumed in Nigeria //Journal of Medicinal Plants Research. – 2018. – Т. 12. – №. 20. – С. 289-295.
- Iqbal E., Salim K. A., Lim L. B. L. Phytochemical screening, total phenolics and antioxidant activities of bark and leaf extracts of *Goniothalamus velutinus* (Airy Shaw) from Brunei Darussalam //Journal of King Saud University-Science. – 2015. – Т. 27. – №. 3. – С. 224-232.

УДК 504.75.06

Астахов П.С., Трофимова В.Р., Долгов А.А., Мурзина Е.Д.

Оценка деструктивного воздействия личинок *Galleria mellonella* на полимерные материалы

Астахов Павел Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры промышленной экологии;
Трофимова Виктория Романовна – студентка 3 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
Долгов Александр Александрович – студент 3 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
Мурзина Екатерина Дмитриевна – доцент кафедры промышленной экологии факультета биотехнологии и промышленной экологии; katrin840@mail.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Проведена сравнительная оценка биодеструкции пластиковых образцов личинками большой восковой моли. Проанализированы полученные значения эффективности биодеструкции полимеров и морфологические показатели изучаемых организмов. Отмечено, что потребление пластика не затормаживает нормальные процессы жизнедеятельности гусениц. Установлено, что наибольшему разрушению подвержены пленки из поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

Ключевые слова: полимеры, биодеструкция, личинки большой восковой моли

Assessment of the destructive effect of *Galleria mellonella* larvae on polymer materials

Astakhov P.S., Trofimova V.R., Dolgov A.A., Murzina E.D.

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

A comparative assessment of the biodegradation of plastic samples by larvae of a large wax moth was carried out. The obtained values of the efficiency of polymer biodegradation and morphophysiological parameters of the studied organisms are analyzed. It is noted that the consumption of plastic does not slow down the normal life processes of caterpillars. It was found that films made of polyvinyl chloride and low-density polyethylene are most susceptible to destruction.

Key words: polymers, biodegradation, larvae of the large wax moth

Введение

Пластик окружает нас повсюду: мы каждый день используем пластиковые пакеты, кладем продукты в пластиковые контейнеры, пьем воду из пластиковых бутылок, практически все корпуса технических устройств сделаны из пластика. Благодаря повышенной легкости, гибкости, прочности, а также низкой себестоимости, пластик является самым распространенным материалом, но также и самым часто встречающимся мусором. В год производится порядка 300 млн т пластика, и только 25% подлежат переработке. Остальные 75% отправляются на полигоны твердых отходов либо подвергаются сжиганию [1]. Однако стоит учитывать, что при сжигании некоторых полимеров (например, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата) образуются токсичные вещества, такие как диоксины [2]. В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений утилизации пластиковых материалов является биодеструкция. Исследования в этом направлении начались с открытия испанского биолога Федерики Бертоккини, заметившей, что личинки большой восковой моли способны потреблять полиэтиленовый пакет без вреда для своего здоровья [3]. Позже китайские ученые обнаружили схожее поведение у гусениц мучных хрущаков в отношении полистирола, полиэтилентерефталата и других видов пластика [4]. Также известно, что некоторые микроорганизмы способны в различной степени разлагать пластиковые

материалы [5]. Специалистами японского университета Кэйо удалось выделить бактерии *Ideonella sakaiensis*, разлагающие полиэтилентерефталат. А также определить фермент, расщепляющий сложную полимерную цепочку данного пластика на низкомолекулярные вещества [6]. Сейчас активно ведутся работы в области изучения механизма разложения пластика биологическими объектами. Данные разработки могут внести огромный вклад в решение проблемы загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами.

Экспериментальная часть

Целью данной работы было проведение сравнительной оценки биодеструкции полимерных материалов личинками *Galleria mellonella*.

В качестве объектов исследования были взяты личинки большой восковой моли одного возраста, пустая вошина и следующие пластиковые материалы: поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полипропилен (ПП). Личинки по 10 штук были помещены в стеклянные стаканчики с одним из образцов пластика в качестве единственного источника питания. ПЭТ и ПС были представлены в виде нарезанных кусочков, остальные пластики представляли собой тонкую пленку. Сверху стаканчики были закрыты плотной алюминиевой фольгой с отверстием для доступа кислорода.

Эксперимент проводился в течение 7 суток. Как известно, для прикрепления к субстрату и защиты от хищников, огнёвки выделяют шелковое волокно и строят вокруг себя и источника питания кокон [7]. По прошествию первых суток было отмечено, что личинки образовали подобные коконы на вошине и всех образцах пластика, кроме ПЭТ. Также к концу эксперимента замечен «побег» личинок с данного образца. Изменение целостности пластиковых материалов отмечалось визуально. Степень биодеструкции анализировали, используя гравиметрический метод. Проводили отдельные замеры масс личинок, пластиковых образцов, вошины

и шелковых коконов. Эффективность биодеструкции рассчитывали по формуле

$$\Xi = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{нач}}} * 100\%,$$

где $m_{\text{нач}}$ – начальная масса полимера, $m_{\text{ост}}$ – конечная масса полимера.

В ходе эксперимента было отмечено, что личинки потребляют образцы пластиковых материалов, оставляя заметные ходы. Исключение составил образец ПЭТ, он сохранил свою целостность. Предположительно, данный вид пластика слишком твердый для гусениц. Разрушение пластиковых образцов представлено на рисунке 1.

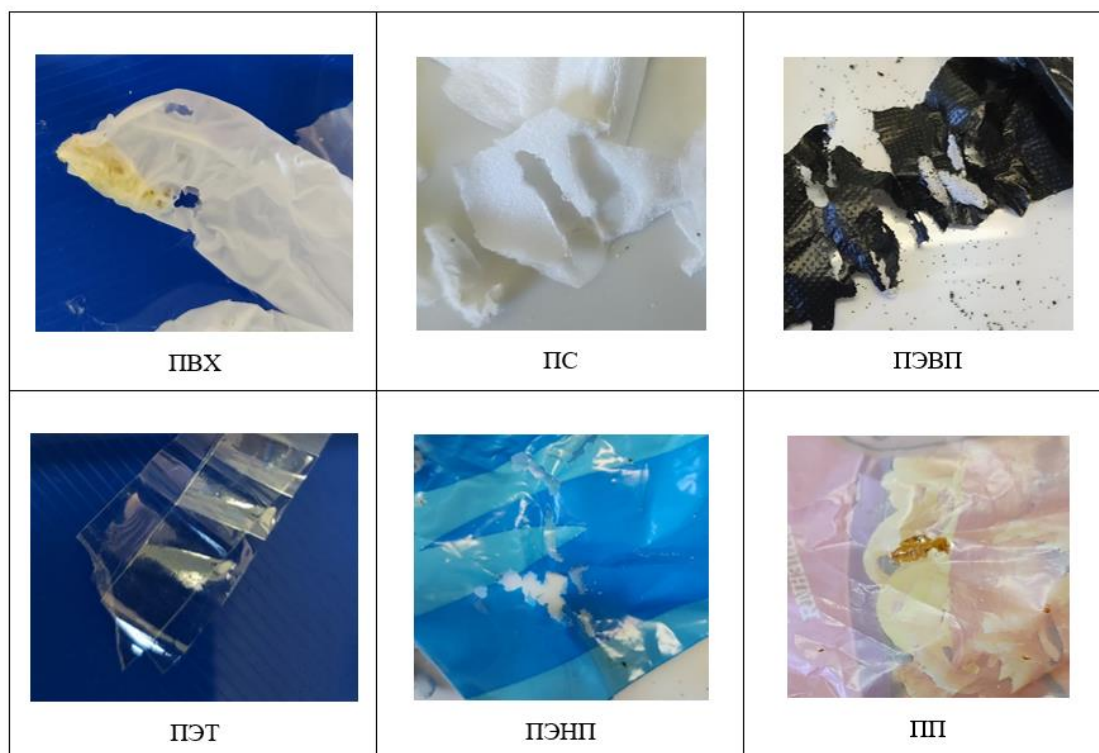


Рис. 1. Пластиковые образцы после проведения эксперимента.

Влияние питательной среды на морфологические показатели личинок большой восковой моли определяли путем подсчета живых особей и замера их массы. Отмечено, что потребление пластика не затормаживает нормальные процессы жизнедеятельности гусениц. Все особи сохранили свою жизнеспособность и в последствии окуклились. Сравнение масс на конец эксперимента показало значительное снижение биомассы, что обусловлено нехваткой питательных элементов в субстрате [8].

Проанализировав полученные значения эффективности биодеструкции полимеров, было установлено, что наибольшему разрушению подвержены пленки из поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности. Разрушения составили 3,5 и 3,4% соответственно. Для образцов ПЭВП и ПЭТ показатели были нулевыми. ПЭТ оказался нетронутым, пленка ПЭВП была сильно источена, но мелкие кусочки не были потреблены

личинками, а находились в стеклянном стакане. Результаты представлены на рисунке 2.

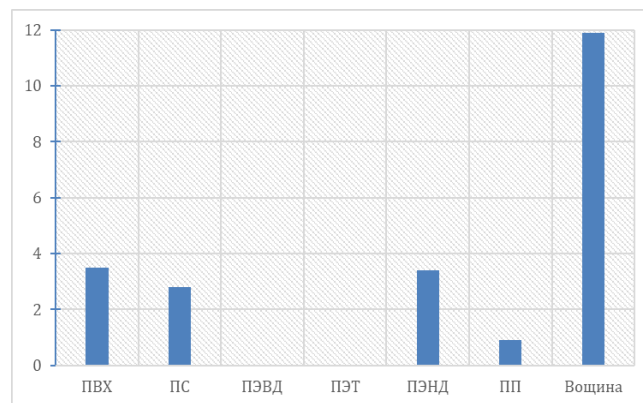


Рис. 2. Эффективность биодеструкции исследуемых образцов личинками восковой моли, %

Заключение

Согласно данному исследованию, потребление пластика личинками большой восковой моли не затормаживает нормальные процессы жизнедеятельности организмов. Предположительно, личинки способны переваривать синтетические полимеры за счет выделяемых ферментов. Таким образом, дальнейшее изучение ферментативного аппарата личинок является перспективным направлением для утилизации полимеров, не подлежащих вторичной переработке.

Список литературы

1. Потапова Е. В. Проблема утилизации пластиковых отходов / Е. В. Потапова // Известия Байкальского государственного университета. – 2018. – Т. 28. – № 4. – С. 535-544.
2. Мельникова К. С. Воздействие изделий из поливинилхлорида на здоровье человека в быту и способы минимизации вредных факторов / К. С. Мельникова // Образование и наука в современном мире. инновации. – 2016. – № 6-1. – С. 173-179.
3. Клепнёва А. Убийцы полиэтилена: как личинки восковой моли могут решить проблему утилизации мусора / А. Клепнёва. – Текст : электронный // ТВ-новости. – 2017. – URL: <https://russian.rt.com/science/article/384132-lichinki-voskovoi-moli-rasscheplyayut-polietilen/> (дата обращения: 27.05.2024).
4. Ученые открыли гусениц, поедающих пластиковые пакеты // РИА-новости. – 2017. – URL: <https://ria.ru/20170425/1493048552.html> (дата обращения: 27.05.2024).
5. Осокина А. С. Перспектива биодеструкции отходов из полимерных материалов с применением личинок *Galleria Mellonella* / А. С. Осокина, А. П. Бодалева, Г. Р. Платунова // Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о земле. – 2018. – Т. 28. – №4. – С. 376-383.
6. Albertsson A.C. Microbial and oxidative effect in degradation of polyethenc / A. C. Albertsson, Z.G. Banhidi // Journal of Applied Polymer Science. – 1980. – V.25. - №8. -p. 1655-1671.
7. Shin-ichi Hachisuka Development of a Targeted Gene Disruption System in the Poly(Ethylene Terephthalate)-Degrading Bacterium *Ideonella sakaiensis* and Its Applications to PETase and MHETase Genes / Shin-ichi Hachisuka, Tarou Nishii, Shosuke Yoshida // Applied and Environmental Microbiology. – 2021. – V. 87. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1128/AEM.00020-21>
8. Шёлкоотделительные железы // URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Шёлкоотделительные_железы (дата обращения: 27.05.2024).
9. Grabe A. Eigenartige Geschmacksrichtungen bei Kleinschmetterlingsraupen («Strange tastes among micromoth caterpillars») (нем.) // Zeitschrift des Wiener Entomologen-Vereins. — 1942. — Nr. 27. — P. 105-109.

УДК 577.15.08+606.61

Балахонкин Ю.О., Ванюшенкова А.А., Калёнов С.В., Белов А.А.

Антиоксидантная активность наночастиц серебра**Балахонкин Юрий Олегович**, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Ванюшенкова Анна Алексеевна**, аспирант кафедры биотехнологии;**Калёнов Сергей Владимирович**, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии;**Белов Алексей Алексеевич**, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии,

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

*Исследована антиоксидантная активность окисленных форм аминокислот, дипептидов и белков в присутствии ионов серебра в течение различного времени. Было установлено, что некоторые соединения действительно начинали обладать более высокой антиоксидантной активностью после окисления. Сделана попытка объяснить природу антиоксидантной активности биогенных наночастиц серебра с помощью окисленных форм аминокислот, пептидов и белков.***Ключевые слова:** антиоксидантная активность, антиоксиданты, серебро, наночастицы, белки, пептиды, аминокислоты, биогенные наночастицы серебра.**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SILVER NANOPARTICLES**

Balakhonkin Yu.O., Vaniushenkova A.A., Kalenov S.V., Belov A.A.

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

*The antioxidant activity of oxidized forms of amino acids, dipeptides and proteins was studied in the presence of silver ions for different times. It was found that some compounds actually began to have higher antioxidant activity after oxidation. An attempt has been made to explain the nature of the antioxidant activity of biogenic silver nanoparticles using oxidized forms of amino acids, peptides and proteins.***Key words:** antioxidant activity, antioxidant, silver, nanoparticles, proteins, peptides, amino acids, biogenic silver nanoparticles.**Введение**

При медицинском использовании, соединения серебра всегда рассматриваются только с точки зрения их антимикробных свойств. Известно, что композиции серебра, в особенности наночастицы, взаимодействуют с клеточными мембранами микроорганизмов, нарушают их структуру и функции, что приводит к последующей гибели клеток. В связи с чем, данный аспект подобных соединений достаточно широко исследован в литературе [1,2].

Однако, кроме биоцидности, у ионов серебра есть еще ряд полезных свойств для человеческого организма. Серебро – это микроэлемент, необходимый для нормального функционирования органов и систем. Серебро обладает иммунокорректирующими и иммуномодулирующими свойствами, а также значительно повышает специфическую защиту организма, особенно при ослабленном иммунитете [3]. В последнее время появляются работы, связанные с антиоксидантными свойствами наночастиц (НЧ) серебра [4,5]. Авторы по-разному объясняют полученный эффект, но большинство исследователей связывают его с окружением центрального атома - с, так называемой, белковой «шубой» [6]. В работе [7] представлены данные о наличии антиоксидантной активности (АОА) у структурных единиц белков – аминокислот (АК), таких как цистеин, тирозин и триптофан. Наблюдаемые у остальных исследованных аминокислот значения были в тысячу раз меньше. Как показано в литературе [8], многие модифицированные (окисленные) аминокислоты обладают АОА в присутствии ионов металлов.

В последнее время активно ведутся исследования, посвященные наночастицам различных металлов, в том числе и серебра. Они содержат различное количество атомов металла, стабилизирующихся с помощью лигандов, поверхностно-активных веществ, полимеров или дендримеров [9]. Наночастицы используются *in vivo* для защиты лекарственного средства в системе организма пациента, лимитирования доступа лекарственного средства к органам-мишеням и для обеспечения контролируемой доставки лекарственного средства к месту действия с постоянной скоростью [10].

Биосинтез металлических композиционных наночастиц более чистый, нетоксичный и безвредный для окружающей среды, чем традиционные физические и химические методики. В настоящее время наночастицы на основе металлов синтезируются при помощи самых разных систем, таких как микробный синтез или стабилизация системы в присутствии экстрактов различных частей растений, таких как листья, корни, цветы, семена и т.д. [11,12].

Биогенные наночастицы серебра, согласно литературе, обладают антиоксидантными, антибактериальными и ранозаживляющими свойствами [13,14]. При разработке ранозаживляющих препаратов очень важно наличие в них антиоксидантов, т.к. при образовании раны высвобождаются свободные радикалы, которые увеличивают время заживления раны и пролонгируют воспалительный процесс.

Природа антиоксидантных свойств биогенных наночастиц серебра до сих пор остаётся не изученной. Многие исследователи предполагают, что данные свойства связаны с окружением центрального атома [5,15]. Нами было выдвинуто предположение, что при

синтезе наночастиц, биомолекулы продуцента определённым образом реагируют с ионами металлов так, что на выходе образуются наночастицы с белковой «шубой», в состав которой входят окисленные формы аминокислот, пептидов и белков.

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы было определение АОА у протеиногенных аминокислот, некоторых дипептидов и белков в присутствии ионов серебра, а также у биогенных наночастиц серебра, заключённых в хитозан. Для этого, было изучено влияние времени

взаимодействия ионов серебра в присутствии аминокислот, пептидов и некоторых биополимеров на АОА, определяемую аналогично [16] по ДФПГ. Препараты растворялись в фосфатном (рН 6,2 или 8,0 в зависимости от АК), ацетатном буферном растворе (рН 6,0) либо в дистиллированной воде, когда проводились исследования непосредственно с ионами серебра. Параллельно с этим, исследовалось влияние различных форм серебра и аминокислот, а также их совместное присутствие на АОА системы. В таблице 1 приведены полученные результаты.

Таблица 1. Антиоксидантная активность модифицированных форм аминокислот, пептидов и белков.

Смесь	Концентрация реагентов, мМ	Время инкубации, ч	АОА исх.соед., мг	АОА смеси, мг	АОА ₀ /АОА _t	АОАсоед./АОА _t	Нсоед./NAgNO ₃
Trp+ AgNO ₃	C _{соед} =1,6 C _{AgNO₃} =14,0	0,75	6,2	4,9	1	1,27	1: 0,063
				4,9	1	1,27	1: 0,13
				5,6	1	1,11	1: 0,63
				2,61	1	2,38	1: 1,26
	2,0	6,7	6,7	6,1	0,80	1,10	1: 0,063
				3,75	1,31	1,79	1: 0,13
				4,9	1,14	1,37	1: 0,63
				2,49	1,05	2,69	1: 1,26
Cys+ AgNO ₃	C _{АК} =4,72 C _{AgNO₃} =3,07	0,75	0,029	0,65	1	0,04	1: 0,72
				0,45	1	0,06	1: 3,45
				0,44	1	0,07	1: 6,9
				0,44	1	0,07	1: 6,9
	1	0,033	0,033	0,033	1	1	1: 8,6
				0,045	1	0,73	1: 43
				0,511	1	0,06	1: 172,5
				0,511	1	0,06	1: 172,5
	1,5	0,029	0,029	0,44	1,48	0,07	1: 0,72
				0,35	1,29	0,083	1: 3,45
				0,46	0,96	0,06	1: 6,9
				0,46	0,96	0,06	1: 6,9
Цистин+ AgNO ₃	C _{АК} =0,45 C _{AgNO₃} =3,07	0,75	∞	∞	1	1	1: 0,73
				∞	1	1	1: 0,29
				∞	1	1	1: 0,15
				∞	1	1	1: 0,15
	2,0	∞	∞	∞	1	1	1: 0,73
				∞	1	1	1: 0,29
				∞	1	1	1: 0,29
				∞	1	1	1: 0,15
	2,5	0,034	0,034	0,036	0,8	0,94	1: 8,6
				0,051	1,31	0,67	1: 43
				0,512	1,14	0,07	1: 172,5
				0,512	1,14	0,07	1: 172,5
DLАла- DLТрпф+ AgNO ₃	C _{пептд} =3,6 C _{AgNO₃} =3,05	0,75	1,66	0,22	1	7,54	1: 16,85
				0,36	1	4,61	1: 8,33
				0,72	1	2,31	1: 1,685
				1,18	1	1,41	1: 0,84
	2,0	1,94	1,94	0,19	1,16	10,21	1: 16,85
				0,31	1,16	6,26	1: 8,33
				0,68	1,06	2,85	1: 1,685
				1,06	1,11	1,83	1: 0,84
DLАла- DLАла +AgNO ₃	C _{пептд} =5,95 C _{AgNO₃} =2,9	1	∞	∞	1	1	1:9,7
				∞	1	1	1:2,4
				∞	1	1	1:0,97
				∞	1	1	1:0,48
	4	∞	∞	∞	1	1	1:9,7
				∞	1	1	1:2,4
				∞	1	1	1:0,97
				∞	1	1	1:0,48
	24	∞	∞	∞	1	1	1:9,7
				∞	1	1	1:2,4
				∞	1	1	1:0,97
				∞	1	1	1:0,48
Альбу- мин +AgNO ₃	C _{бел} =1,07 C _{AgNO₃} =1,99	1,0	∞	5,30	1	1	1:38
				5,30	1	1	1:75,5
				5,30	1	1	1:379
				5,30	1	1	1: 755

где Nсоед.- количество молей композиции; NAgNO₃ - количество молей AgNO₃.

Было установлено, что изменение времени взаимодействия с 15 минут до 2-х часов не влияет на полученное значение АОА. В модельных опытах не было обнаружено увеличение АОА, как у растворов азотнокислого серебра, так и при его совместной инкубации с АК, пептидами или белками.

Биогенные наночастицы, как было показано в литературе и нами [4,5] обладают значительной АОА. Как уже было сказано выше, данный факт связывается с оболочкой, покрывающей образовавшуюся наночастицу. В случае белковой оболочки, по-видимому, значительную роль в величине АОА играют остатки цистеина (их количество и доступность). Возможно, что при образовании НЧ идет модификация (окисление) аминокислотных остатков (при наличии белковой оболочки), а они уже и обладают АОА [3-5].

Так же было изучено влияние пероксида водорода (2,5-2,7 мг/мл) на перечисленные аминокислоты, пептиды и белки. Кроме цистина и цистеина изменения АОА обнаружено не было (в пределах погрешности эксперимента $\pm 10\%$).

Биогенные НЧ, исследуемые в нашей работе, были получены при помощи таких продуцентов как *Fusarium oxysporum* (FO), *Purpureocillium lilacinum* и *Rhodococcus erythropolis*. Для описания свойств данных НЧ были получены УФ-Вид и ИК спектры, микрофотографии сканирующей электронной микроскопии и диаграммы распределения размеров НЧ, описанные ранее в наших работах [5].

Были получены хитозансодержащие композиты НЧ серебра, с различным соотношением в них Хт и НЧ.

Часть Хт-НЧ была высушена на воздухе в естественных условиях. Полученные пленки были исследованы при помощи ИК-спектроскопии. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

Было изучено изменение антиоксидантной активности растворов при помещении в них высушенных пленок НЧС, Хт и Хт-НЧС. В качестве модельных сред использовали H_2O (дист) и 1/15M фосфатный буферный раствор (pH 6,2-модель гнойной раны). Высушивание и хранение пленок НЧС ведет к потере АОА.

В качестве носителя для использования биогенных наночастиц серебра в ранозаживляющих препаратах был выбран хитозан. Были проведены эксперименты по сравнению АОА хитозансодержащих наночастиц серебра и нативных наночастиц серебра во времени. На рисунке 2 представлен график изменения антиоксидантной активности хитозансодержащих наночастиц серебра и нативных наночастиц серебра во времени.

Высушивание препаратов Хт-НЧС приводит к уменьшению антиоксидантной активности, на кинетику выхода влияет не только среда растворения, но и время хранения.

Результаты показали, что иммобилизация в хитозан стабилизировало наночастицы серебра, с течением времени АОА хитозансодержащих наночастиц серебра не уменьшалась. АОА наночастиц серебра не иммобилизованных в хитозан, наоборот, уменьшалась с течением времени.

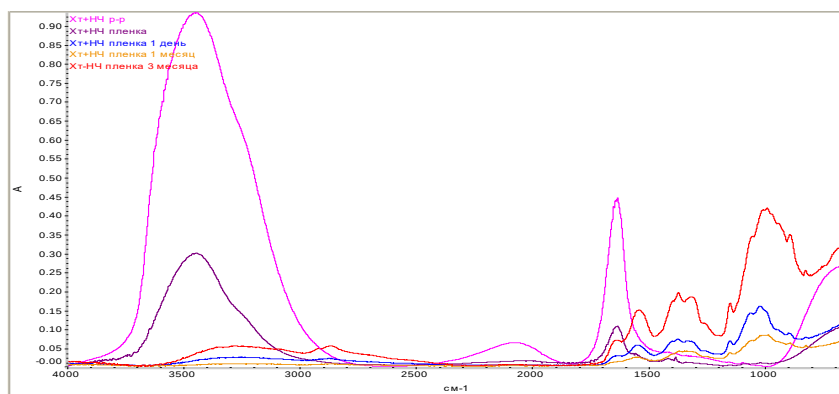


Рис. 1. ИК-спектры хитозансодержащих наночастиц серебра в виде плёнок и в виде раствора во времени.

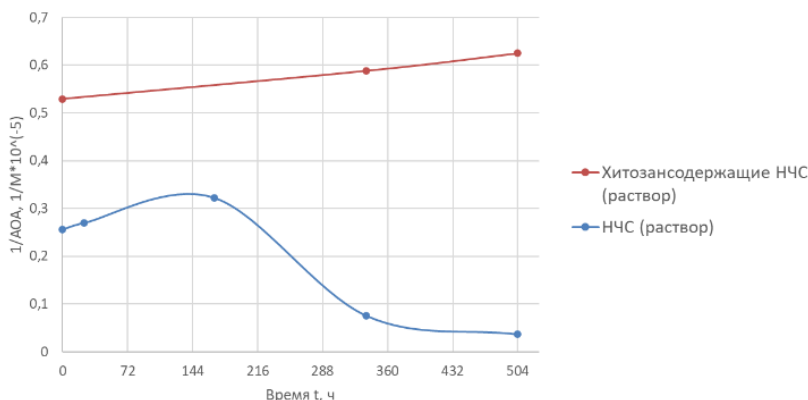


Рис.2. Сравнение антиоксидантной активности НЧС и хитозансодержащих НЧС во времени.

Была исследована также антимикробная активность хитозансодержащих наночастиц серебра и нативных наночастиц серебра во времени. Антимикробная активность была определена турбидиметрическим методом с помощью 96-луночного планшета. Бицидное действие определялось на культуре золотистого стафилококка в концентрации $4 \cdot 10^5$ КОЕ/мл. На рисунке 3 представлены графики

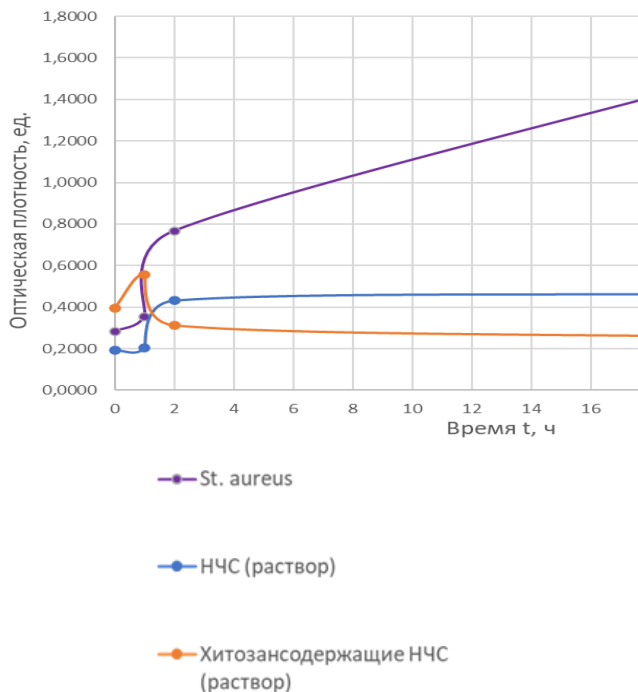


Рис.3. Сравнение антимикробной активности НЧС и хитозансодержащих НЧС во времени.

Заключение

Хитозан стабилизирует НЧ серебра при хранении в растворе.

На кинетику выхода Хт-НЧ серебра влияет высушивание препарата, а также время хранения.

В следствие того, что биогенные наночастицы серебра экологичны, в отличие от синтетических, использование их в промышленности более целесообразно. Наличие антиоксидантной активности у получаемых наночастиц серебра позволит снизить лекарственную нагрузку на организм пациента, за счет отмены дополнительных антиоксидантных препаратов и может снизить себестоимость единицы получаемого изделия.

Список литературы

[1] Bruna T. et al. Silver nanoparticles and their antibacterial applications //International journal of molecular sciences. – 2021. – Vol. 22. – Iss. 13. – P. 7202.
 [2] Li P. P., Wu H. X., Dong A. Ag/AgX nanostructures serving as antibacterial agents: achievements and challenges //Rare Metals. – 2022. – P. 1-21.

подавления культуры золотистого стафилококка хитозансодержащими наночастицами серебра и нативными наночастицами серебра во времени.

Хитозан стабилизирует биогенные НЧ серебра при их нахождении в водном растворе, и не влияет на их антибактериальную активность. Высушивание на воздухе и хранение НЧ серебра стабилизированных хитозаном ведет к потере их АООА свойств.

[3] Букина Ю. А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 170-172.
 [4] Annu S. A. et al. Green synthesis of chitosan/nanosilver hybrid bionanocomposites with promising antimicrobial, antioxidant and anticervical cancer activity//Polymers and Polymer Composites. – 2021. – Vol. 29. – Iss.9. – P. 199–210.
 [5] Ванюшенкова А.А. и др. Использование наночастиц серебра и протеаз при создании новых биомедицинских материалов для ранозаживления // Хим. пром. сегодня. – 2023. – №1. – С. 14-23.
 [6] Miclăuș, T., et al. Dynamic protein coronas revealed as a modulator of silver nanoparticle sulphidation *in vitro* // Nat Commun. – 2016. – Vol. 7. – P.11770.
 [7] Гинс М.С., Гинс В.К., Мотылева С.М. и др. Состав и антиоксидантная активность аминокислот в листьях *Amaranthus tricolor L.* сорта *Early Splendor*. Овощи России. – 2019. – Vol 3. – P. 96-98.
 [8] Nguyen Thi Thuy Nga, Hoang Vinh Tran, Chinh Huynh. An Investigation on the Synthesis, Structure and Specific Properties of Zn(II) and Cu(II) Complexes with Tryptophan //Biointerface Res. Appl. Chem. – 2023. – Vol.13. – Iss. 1. – P.1-9.
 [9] Beyene H. D. et al. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review //Sustainable materials and technologies. – 2017. – Vol. 13. – P. 18-23.
 [10] Mohanraj V. J., Chen Y. Nanoparticles-a review //Tropical journal of pharmaceutical research. – 2006. – Vol. 5. – Iss. 1. – P. 561-573.
 [11] Li X. et al. Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications //Journal of nanomaterials. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1-16.
 [12] Kulkarni N. et al. Biosynthesis of metal nanoparticles: a review //Journal of Nanotechnology. – 2014. – Vol. 2014.
 [13] Bhakya S. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their antioxidant and antibacterial activity //Applied Nanoscience. – 2016. – Vol. 6. – P. 755-766.
 [14] Dhapte V. et al. Probing the wound healing potential of biogenic silver nanoparticles //Journal of wound care. – 2014. – Vol. 23. – Iss. 9. – P. 431-441.
 [15] Ullah I. et al. Facile fabrication of Ag nanoparticles: An advanced material for antioxidant, infectious therapy and photocatalytic applications //Inorganic Chemistry Communications. – 2022. – Vol. 141. – P. 109539.
 [16] Blois M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical //Nature. – 1958 – Vol. 181 – Iss. 4617 – P. 1199-1200.

УДК 67.08

Брагазина Е.М., Ермоленко Б.В.

Кормовой потенциал в задачах эколого-экономического анализа возможных направлений использования растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности

Брагазина Екатерина Максимовна – студент 1 курса магистратуры кафедры промышленной экологии; ekaterina.bragazina@gmail.com.

Ермоленко Борис Викторович – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассматриваются подходы к проведению эколого-экономического анализа кормового направления утилизации растительных отходов. Введено понятие кормового потенциала как основы для разрабатываемой методики. Приведен пример расчета суммарных кормовых потенциалов по некоторым видам пищевых и сельскохозяйственных отходов на основе официальных данных за 2021 г. по федеральным округам Российской Федерации. Описаны возможные этапы для дальнейшего анализа. Обозначены проблемы, которые могут возникнуть при проведении оценки. Данная статья является основой для дальнейшей работы по составлению методики оценки направлений утилизации растительных отходов.

Ключевые слова: кормовой потенциал, растительные отходы, методика, оценка.

Feed potential in the tasks of ecological and economic analysis of possible uses of plant waste from agriculture and the food industry

Bragazina E.M., Ermolenko B.V.

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

The article discusses approaches to conducting an ecological and economic analysis of the feed direction of plant waste disposal. The concept of feed potential is introduced as the basis for the developed methodology. An example of calculating the total feed potentials for certain types of food and agricultural waste based on official data for 2021 for federal districts of the Russian Federation is given. Possible steps for further analysis are described. The problems that may arise during the assessment are outlined. This article is the basis for further work on the compilation of a methodology for assessing the directions of disposal of plant waste.

Keywords: feed potential, plant waste, methodology, assessment.

Введение

В эколого-экономическом анализе направлений использования растительных отходов обычно рассматривается их энергетическое применение в качестве биотоплива. В связи с этим рассчитывается известный в литературе топливный потенциал в тоннах условного топлива, который основан на теплотворной способности определенного вида растительного отхода в МДж/кг (ккал/кг).

Другим и наиболее распространенным методом утилизации растительных отходов является их использование в качестве корма или добавки к корму для сельскохозяйственных животных. Данное направление в свою очередь требует введения показателя наподобие топливного потенциала, позволяющего сравнивать виды растительных отходов по их кормовой ценности и в дальнейшем предоставить возможность для проведения эколого-экономической оценки.

Кормовой потенциал

Основные затраты в кормлении животных сводятся к удовлетворению их потребности в энергии. Согласно системе СИ, основной единицей энергии является джоуль (Дж). Вместо овсяных кормовых единиц, представлявших энергию продукции (1 кг овса = 5,9 МДж), нормирование и оценку кормов стали делать по обменной энергии. Обменная энергия – это часть энергии корма, которая требуется для осуществления обменных процессов

животных и производства продукции, позволяющая определить питательную ценность кормов. Значения ОЭ определяются опытным путем и зависят от вида кормового сырья и вида животного.

На основе величины обменной энергии была принята энергетическая кормовая единица (ЭКЕ), причем 1 ЭКЕ = 10 МДж обменной энергии [1]. Таким образом, ЭКЕ для растительных отходов может являться основой для кормового потенциала.

Кормовой потенциал – потенциал, отражающий энергетическую питательность корма в энергетических кормовых единицах (ЭКЕ).

Расчет кормового потенциала может проводиться по формуле:

$$K_{iq} = E_{iq} \cdot M_i \quad (1),$$

где E_{iq} – удельный показатель энергетической ценности i -го растительного отхода сельского хозяйства и/или пищевой промышленности для q -го вида животного, ЭКЕ/кг корма;

M_i – масса i -го растительного отхода сельского хозяйства и/или пищевой промышленности соответственно, кг.

Значения удельных показателей энергетической ценности устанавливаются опытным путем для определенного вида сельскохозяйственного животного и конкретного вида растительного отхода. Их можно посмотреть в специальных справочниках. Пример E_{iq} для некоторых видов отходов в сравнении с традиционными кормами представлен в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение удельных показателей энергетической ценности растительных отходов с традиционными кормами для крупного рогатого скота (КРС) [2]

Вид корма	$E_{i \text{ КРС}}, \text{ ЭКЕ/кг корма для КРС}$
Отходы пищевой промышленности	
Свежий жом (свежий)	0,11
Меласса	0,94
Подсолнечный жмых	1,04
Солодовая дробина (свежая)	0,24
Подсолнечный шрот	1,06
Отходы растениеводства	
Пшеничная солома	0,49
Ржаная солома	0,52
Соевая солома	0,65
Ячменная солома	0,57
Традиционные корма	
Сено луговое	0,69
Клеверный сенаж	0,38
Кукурузный силос	0,23
Кормовая свекла	0,17
Зерна тритикале	1,05

Из табл. 1 видно, что значения удельных показателей растительных отходов и традиционных кормов сопоставимы.

В случае оценки нескольких видов отходов для его потенциального использования в качестве корма для q -го вида животного можно посчитать суммарный потенциал по формуле (2):

$$K_q = \sum_{i \in I_q^{\text{корм}}} K_{iq} \quad (2),$$

где K_{iq} – кормовой потенциал i -го растительного отхода сельского хозяйства и/или пищевой промышленности для q -го вида животного, посчитанного по формуле (1), ЭКЕ.

По формулам (1) и (2) были посчитаны суммарные кормовые потенциалы растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, указанных в табл. 1, по федеральным округам РФ.

Для оценки объемов образования растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности (M_i) были использованы: официальный интернет-ресурс Единой межведомственной информационно-статистической системы (ЕМИСС) [3], содержащий информацию о валовом сборе сельскохозяйственных культур и массе произведенной продукции пищевой промышленности по регионам, и удельные показатели образования растительных отходов, которые можно взять из справочников и статей.

Результаты расчетов представлены на рис. 1.

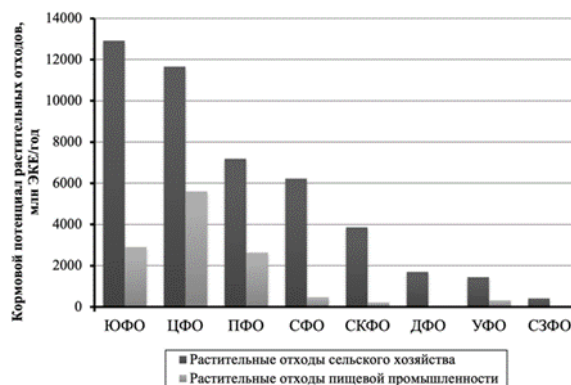


Рис. 1. Суммарные кормовые потенциалы растительных отходов с дифференциацией по федеральным округам РФ по данным за 2021 г.

Таким образом, представленная методика расчета позволяет провести укрупненную оценку потенциала использования растительных отходов в качестве корма для сельскохозяйственных животных.

Возможность использования кормового потенциала в эколого-экономическом анализе

На рис. 2 представлена возможная общая схема эколого-экономического анализа кормового направления использования растительных отходов.



Рис. 2. Схема эколого-экономического анализа.

Согласно данной схеме, предлагается следующая логика построения анализа.

1) Нахождение кормовых потенциалов.

2) Расчет ресурсосберегающих потенциалов, предполагающий нахождение эквивалентных по кормовым потенциалам объемов выращиваемых кормовых культур, заменяемых на растительные отходы.

Причем подвергнуть сравнению допустимо различные ресурсы, связанные с анализируемым направлением. Например, в случае замещения выращиваемой культуры на растительный отход можно также учесть, что мы сократим количество топлива, используемого сельскохозяйственной техникой, в период выращивания сырья.

Расчет потенциалов возможен как в натуральном выражении (тонны сырья, литры топлива), так и в стоимостном – ресурсосберегающие экономические потенциалы (стоимость количества заменяемого ресурса в руб.).

3) Определение экологических потенциалов, связанных с расчетом предотвращенного негативного воздействия при замещении кормового сырья на растительные отходы, на основе ресурсосберегающих потенциалов.

В случае использования растительных отходов сократится воздействие, к примеру, определенного количества пестицидов на почву, выбросов загрязняющих веществ при сжигании топлива сельскохозяйственной техникой и пр.

Нахождение *эколого-экономических потенциалов* – расчет предотвращенных ущербов (в руб.) при загрязнении окружающей среды в случае замещения кормового сырья на растительные отходы.

Проблемы при оценке кормового потенциала

Предложенный метод эколого-экономического анализа кормового направления утилизации растительных отходов следует использовать при проведении укрупненной оценки. В случае более

тщательного подхода возникают различные сложности.

Имеет место разнородность свойств кормов и растительного сырья. При составлении рационов учитываются оптимальные количества белков, жиров, углеводов, аминокислот, минеральных веществ и пр., то есть нельзя безосновательно заменить сбалансированный корм на растительный отход, иначе у животного может возникнуть дефицит или переизбыток определенных веществ в организме. Пример состава и питательности кормов представлен в табл. 2, подтверждающий необходимость в более подробных расчетах при проведении анализа.

Таблица 2. Состав сена лугового и подсолнечного шрота, значения указаны на 1 кг корма [2]

Корм	ЭКЕ (для КРС)	Крахмал, г	Сахар, г	Железо, мг	Витамин В ₁ , мг
Сено луговое	0,73	-	20	188	2,0
Подсолнечный шрот	1,06	28,0	52,6	332,0	7,0

Еще одним важным аспектом является то, что величина ЭКЕ *i*-го сырья будет зависеть от многих факторов, влияющих на его выращивание: регион произрастания, почвенно-климатические условия, особенности конкретного сорта и многое другое. Поэтому для расчетов в конкретных регионах или районах следует применять те значения ЭКЕ, которые будут наиболее характерны для рассматриваемой территории.

Отдельно стоит отметить, что утилизация растительных отходов в виде корма должна проводиться только при сохранении исходных свойств сырья. При длительном и неправильном хранении в растительных отходах довольно быстро начнут протекать процессы гниения, из-за чего использовать их уже будет нельзя. В связи с этим данный метод утилизации следует использовать на ограниченной территории, желательно недалеко от источника их образования.

Заключение

В связи с предпринимаемой политикой по обращению с отходами важно в первую очередь найти правильный подход к их утилизации, который позволит не только переработать образуемые остатки,

но и в конечном итоге извлечь из этого выгоду. Правильно построенная логика анализа направлений утилизации, и учет многих факторов являются основой грамотной оценки для принятия решений в области распоряжения с образующимися отходами.

Эколого-экономический анализ по кормовому потенциалу можно назвать перспективным, однако идея требует дальнейшего изучения и более подробной проработки методики, на основе которой можно было бы наиболее точно оценивать варианты и предлагать оптимальные решения.

Список литературы

1. Рядчиков В. Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных / В. Г. Рядчиков. – 2-е изд., стер. – СПб: Лань, 2022. – 640 с.
2. Нормы кормления сельскохозяйственных животных и птицы. Состав и питательность кормов : справочник / Ф. К. Ахметзянова, А. Р. Кашаева, Д. Р. Шарипов, С. Ф. Шайдуллин. – Казань : ФГБОУ ВО КГАВМ, 2016. – 103 с.
3. ЕМИСС : государственная статистика : [сайт]. – URL: <https://www.fedstat.ru> (дата обращения: 27.05.2024).

УДК 66.097.3

Панфилова Е.В., Бурлакова А.В.

Использование вторичного сырья после выделения пектина из плодов айвы

Панфилова Екатерина Викторовна – ведущий инженер кафедры биотехнологии;
Бурлакова Анна Викторовна – студентка 4 курса бакалавриата группы Э-44 факультета биотехнологии и промышленной экологии; buran1109@bk.ru

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрена комплексная переработка плодов айвы, включающая экстракцию высокоэтерифицированного пектина и последующее использование вторичного сырья для культивирования пробиотических бактерий *Lactobacillus plantarum*. Получены сравнительные кривые роста микроорганизмов на гидролизатах. Установлено, что предварительная обработка ортофосфорной кислотой гидролизатов способствует значительному увеличению титра *L. plantarum*. На гидролизованной среде титр бактерий достиг $4,68 \times 10^{10}$ КОЕ/мл, что в 2,6 раза превышает титр на необработанном гидролизате ($1,78 \times 10^{10}$ КОЕ/мл).*

Ключевые слова: выделение пектина, *Lactobacillus plantarum*, вторичное сырье

The Use of Secondary Raw Materials after the Isolation of Pectin from Quince Fruits

Burlakova A. V.

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

*The article considers the complex processing of quince fruits, including the extraction of highly esterified pectin and the subsequent use of secondary raw materials for the cultivation of probiotic bacteria *Lactobacillus plantarum*. Comparative growth curves of microorganisms on hydrolysates have been obtained. It was found that the pretreatment of hydrolysates with orthophosphoric acid contributes to a significant increase in the titer of *L. plantarum*. On the hydrolyzed medium, the titer of bacteria reached 4.68×10^{10} CFU/ml, which is 2.6 times higher than the titer on the untreated hydrolysate (1.78×10^{10} CFU/ml).*

Key words: isolation of pectin, *Lactobacillus plantarum*, secondary raw materials

Введение

Современная эпидемиологическая ситуация, характеризующаяся ростом числа заболеваний, связанных с несбалансированным питанием и низкой физической активностью, актуализирует разработку функциональных продуктов питания. Пектин, являющийся ценным биополимером с желирующими и энтеросорбционными свойствами, играет важную роль в создании таких продуктов [1,2].

Несмотря на широкое использование традиционных источников пектина (цитрусовые, яблоки, сахарная свекла), значительные объемы вторичного растительного сырья остаются невостребованными, создавая экологическую нагрузку и упуская экономические возможности. Айва, перспективный источник пектина, культивируемый в южных регионах России, обладает высоким потенциалом для комплексной переработки, однако исследования в этой области недостаточно развиты [3,4,5].

Айва также является ценным сырьем для получения пектина. В ее плодах содержится свыше 10% пектина, преимущественно в кожуре [6]. Пектин айвы имеет ряд преимуществ, таких как: высокая молекулярная масса, благодаря чему образует плотные и прочные гели; средняя степень метилирования (около 50%), благоприятная для гелеобразования; низкая вязкость экстракта, облегчающая процесс получения; хорошая совместимость с пектинами из других источников. В связи с этим выделенный пектин часто используют

при производстве пищевых концентратов и комбинированных пищевых добавок [7].

Данное исследование соответствует принципам устойчивого развития и циркулярной экономики, направленным на минимизацию отходов и рациональное использование ресурсов. Комплексная переработка вторичного сырья айвы после экстракции пектина позволит: снизить антропогенное воздействие на окружающую среду за счет уменьшения объемов производственных отходов, получить дополнительную продукцию с высокой добавленной стоимостью для пищевой, фармацевтической и сельскохозяйственной промышленности, стимулировать развитие отечественного производства пектина, снижая зависимость от импорта и укрепляя позиции российской продукции на внутреннем рынке.

Исследование направлено на разработку инновационных биотехнологических подходов к комплексной переработке вторичного сырья айвы с целью получения субстратов для культивирования пробиотических микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* для пищевой и фармацевтической промышленности. *L. plantarum* – это молочнокислая бактерия, которая обитает в различных экологических нишах, что подчеркивает ее способность к адаптации и пластичность генома. Вид характеризуется высокой кислотообразующей активностью и широким диапазоном температур роста. Широко используется в производстве пищевых продуктов, таких как йогурты, сыры, квас, кимчи,

соленые огурцы и другие квашеные продукты. Этот микроорганизм может использоваться как пробиотик, способствующий улучшению пищеварения и повышению пищевой ценности. *Lactobacillus plantarum* также может применяться в производстве кормов для животных с целью улучшения пищеварения и здоровья животных, в качестве альтернативы кормовым антибиотикам [8].

Комплексное использование вторичного сырья айвы после экстракции пектина представляет собой перспективное направление исследований, способствующее решению экологических и экономических задач, а также расширению ассортимента функциональных продуктов питания и развитию отечественных биотехнологий.

Экспериментальная часть

Основная цель данной работы – проанализировать возможности использования вторичного сырья после выделения пектина из айвы, что позволит снизить экологическую нагрузку и расширить сферу применения ценного биологического ресурса.

В первой части исследования был выделен пектин по следующей технологии:

1. Предварительная экстракция: измельченное сырье (фракция 2-3 мм) экстрагируется горячей дистиллированной водой (70°C) в соотношении 1:5 (масса/объем) трижды, с последующей фильтрацией для удаления растворимых компонентов.

2. Кислотный гидролиз: обессахаренный жом подвергается гидролизу 1% раствором HCl (1:10 масса/объем) при 90°C в течение 60 минут для высвобождения пектина.

3. Концентрирование: гидролизат концентрируется в вакуумно-выпарном испарителе.

4. Осаждение и очистка: пектин осаждается добавлением этанола (1:5 объем/объем), отделяется центрифугированием (7900 об/мин, 15 мин, 23°C), промывается водой и сушится

Выход пектина и пектиновых веществ составил 9,3 г на 100 г сухого вещества, что является высоким результатом.

Далее было получено подтверждение длинны выделенного пектина путём проведения двух качественных реакций: пробы Эрлиха на галактуроновую кислоту, результатом которой стал желтый осадок с красным отливом, и образование бледно-желтого геля в реакции с щелочью.

Исходя из полученных данных произведен расчет свободных карбоксильных групп (Ск), этерифицированных групп (Сэт) и степени этерификации выделенного пектина (ЕМЕТ). Ск=1,65 моль/г, Сэт=4,17 моль/г, ЕМЕТ=0,716=71,6%. Таким образом, можно классифицировать данный пектин как НМР, так как его степень этерификации больше 50%.

Количественное определение пектина кальций-пектатным способом подтвердило, что

исследуемый образец содержит пектиновые вещества, которые полностью гидролизались до пектовых кислот. Такой результат (9,4%), с учетом погрешности 0,3%, подтверждает, что пектин, полученный по вышеописанной технологии с выходом 9,3% на 1 грамм сухого сырья, является подлинным.

В ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева был произведен спектроскопический анализ полученного пектина, по результатам расшифровки был сделан вывод о том, что ИК-спектр полученного пектинового полисахарида демонстрирует характерный набор полос поглощения, свойственный пектиновым веществам.

При проведении глубинного культивирования бактерий *Lactobacillus plantarum* на вторичном сырье, оставшемся после выделения пектина – гидролизате айвы (100 мл) с добавлением триптона (1 г/л) в качестве дополнительного источника азота – среда №1, pH среды довели до 5,5, а в качестве посевного материала использовали 1,5% суточной культуры *L. plantarum*. Культивирование осуществляли в аэробных условиях при температуре 37°C в течение 28 часов. В ходе эксперимента контролировали остаточное содержание редуцирующих веществ, pH среды и концентрацию лактобактерий. Завершение ферментации определяли по достижению стационарной фазы роста и исчерпанию субстрата, после чего проводили итоговые измерения концентрации клеток и остаточных веществ. На рис. 1 представлена кривая роста микроорганизмов на среде №1.

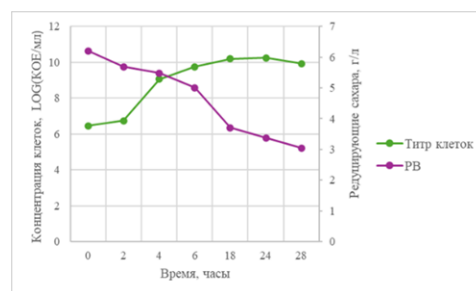


Рис. 1. Культивирование *L. plantarum* на среде №1

В качестве среды №2 использовали гидролизат, который предварительно подвергли обработке ортофосфорной кислотой при pH=2,0 и температуре 70-80°C в течении двух часов. После гидролиза pH среды довели до значения 5,5. Добавление триптона, засев и культивирование производится аналогично среде №1. Предобработка гидролизата проводится для увеличения содержания редуцирующих веществ в растворе и как следствие, накопления большего количества биомассы. На рис. 2 представлена кривая роста микроорганизмов на среде №2.

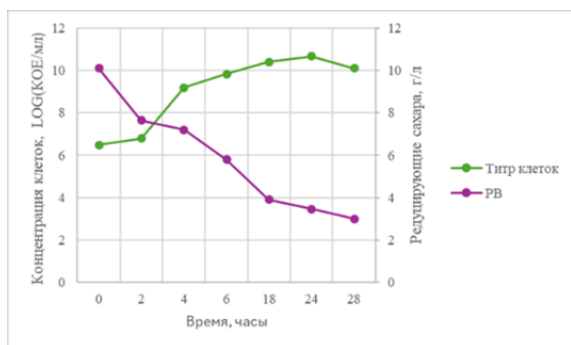


Рис. 2. Культивирование *L. plantarum* на среде №2

Установлено, что максимальное накопление биомассы *L. plantarum* достигается при проведении предварительного кислотного гидролиза гидролизатов ортофосфорной кислотой.

Из представленных данных следует, что на обеих средах наблюдается высокий титр клеток *Lactobacillus plantarum*, достигающий 10,25 и 10,67 log(KOE/мл) на средах №1 и №2 соответственно. Это свидетельствует об успешном росте и развитии бактерий в аэробных условиях. Однако, на среде №2 наблюдается более высокий титр клеток.

Заключение

Исследование посвящено комплексной переработке айвы с целью получения высокоочищенного пектина и последующего использования вторичного сырья для культивирования пробиотических бактерий *Lactobacillus plantarum*. В первой части работы рассматривалось применение разработанной технологии, которая позволила получить пектин из айвы с выходом 9,3% от массы сухого вещества. Качественные реакции и анализ ИК-спектров подтвердили аутентичность полученного пектина. Количественный анализ показал высокое содержание пектовых кислот в айве (9,4%), что подтвердило подлинность полученного пектина: выявлена сходимость результатов (9,3% составил выход по технологии, при содержании пектовых кислот 9,4% и погрешности 0,3%). Во второй части работы рассматривалось культивирование лактобацилл. В качестве питательной среды для культивирования *L. plantarum* были использованы гидролизаты, полученные из вторичного сырья после выделения пектина. Изучали влияние предварительной

обработки гидролизатов ортофосфорной кислотой на рост бактерий. Установлено, что предварительный кислотный гидролиз способствует значительному увеличению титра *L. plantarum*. На гидролизованной среде титр бактерий достиг $4,68 \times 10^{10}$ КОЕ/мл, что в 2,6 раза превышает титр на необработанном гидролизате ($1,78 \times 10^{10}$ КОЕ/мл).

Список литературы

1. Ивницкий Ю. Ю. и др. Пектины в профилактике острых отравлений //Токсикологический вестник. – 2020. – №. 2 (161). – С. 30-35.
2. Хрундин Д. В. Некоторые аспекты применения пектиновых веществ в технологии пищевых производств //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 24. – С. 53-56.
3. Альба Н. В., Барнашова Г. С. Традиционные и инновационные подходы к исследованию и использованию пектинов //Казанская наука. – 2010. – №. 8. – С. 12-14.
4. Можар Н. В. Перспективные сорта айвы для условий юга России //Научные труды Северо-Кавказского федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия. – 2018. – Т. 19. – С. 30-33.
5. Едыгова С. Н. Технологическая оценка отходов айвы //Инновационные технологии в пищевой промышленности: наука, образование и производство. – 2013. – С. 531-535.
6. Едыгова, С. Н. Биохимический состав и технологическая оценка плодов айвы / С. Н. Едыгова. — Текст : непосредственный // Современные аспекты производства и переработки сельскохозяйственной продукции. — 2017.
7. Биньковская, Ольга Викторовна, Алексей Ремнев, Евгения Владимировна Шутко. Анализ и синтез характеристик содержания пектина из разных сортов айвы и яблок." Качество продукции: контроль, управление, повышение, планирование. 2019.
8. *Lactobacillus plantarum* KFY02 enhances the relieving effect of gardenoside on montmorillonite induced constipation in mice / J. Mu, X. Zhao, Z. Zalan [et al.]. — DOI 10.1039/c9ra10446a. — Text : electronic // RSC Advances. — 2020. — Vol. 10, iss. 17. — P. 10368-10381.

УДК 66.092-977

Ветютнева Е. В., Нистратов А.В.

Обоснование режима пиролиза автотранспортных отходов термографическим анализом их компонентов

Ветютнева Екатерина Владимировна – студентка 1-го курса магистратуры кафедры промышленной экологии;
Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В статье приведены результаты термографического анализа основных компонентов автотранспортных отходов: формованной и шинной резины, масляных фильтров, отработанных масел, смешанных с водой. На основе анализа рекомендованы оптимальные условия пиролиза отходов.

Ключевые слова: пиролиз, термографический анализ, автотранспортные отходы.

Justification of the pyrolysis mode of vehicle waste by thermographic analysis of their components

Vetyutneva E. V.¹, Nistratov A.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the results of thermographic analysis of the main components of motor vehicle waste: molded and tyre rubber, oil filters, waste oils mixed with water. Based on the analysis, optimal conditions for waste pyrolysis are recommended.

Key words: pyrolysis, thermographic analysis, motor transport waste.

Введение

В настоящее время актуальность вопроса утилизации автотранспортных отходов только увеличивается, что связано с ростом автопарка (по данным на 1 июля 2023 года на территории России было зарегистрировано 53,89 млн единиц техники) [1]. Основной проблемой, усложняющей утилизацию данного вида отходов, является то, что зачастую они пропитаны маслом и неоднородны.

Одним из перспективных способов утилизации шин, фильтров и отработанных масел является пиролиз – метод термической бескислородной обработки сырья, при котором образуются газ, жидкий продукт (пиролизное масло) и твёрдый остаток (полукокс) [2].

Для того, чтобы грамотно подобрать температурные условия пиролиза разных видов указанных отходов, следует провести термографический анализ интересующих нас составляющих. Термография (дериватография) – метод термического анализа, который основан на установлении изменения физико-химических свойств различных материалов в условиях постоянного динамического подъёма температуры с заданной скоростью [3].

Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет выявить химические реакции и фазовые превращения, протекающие в сырье при нагревании, по термическим эффектам, сопровождающим процесс нагрева. При помощи ДТА можно установить динамику энтальпии, связанную с химическими реакциями, происходящими в материале под влиянием тепла [4].

Экспериментальная часть

В рамках исследования проведены термографические анализы компонентов

автотранспортных отходов: резиновых уплотнителей и шлангов, шинной резины, отработанного масла, пластмассовой и картонной частей масляных фильтров.

Измерения проводились на дериватографе фирмы Q1500 MOM (Венгрия) при помощи программно-аппаратного комплекса Phoenix, который предназначен для измерения и регистрации выходных сигналов от датчиков прибора, при следующих условиях:

- среда в тигле-азот;
- температура процесса- 20...900 °С;
- скорость нагрева печи-10 °С/мин;
- эталонное вещество-Al₂O₃;
- чувствительность гальванометров DTA DTG – 1/20.

Для анализа каждый материал (например, пластиковый корпус фильтра РА6-GF30, представляет из себя сополимер полиамида 6, усиленный на 30% стекловолокна, изображен на рисунке 1) был растёрт в порошок, навеска которого помещена в тигель прибора.



Рисунок 1. Пластмассовый корпус масляного фильтра

В процессе анализа фиксировались четыре кривых: изменения температуры (Т), изменения массы исследуемого образца (TG), скорость изменения температуры (DTA), скорость изменения массы (DTG). Рассмотрим одну из полученных дериватограмм на примере процесса разложения пластиковой части фильтра (рисунок 2).

Основная потеря массы образца пришлась на температуру 310–400 °С. Этот диапазон соответствует разложению полиамидной составляющей (по данным из источника [5] температура разложения ПА6 составляет >300 °С).

По дериватограмме (линия DTA) легко заметить два экзотермических процесса. Менее выраженный происходит при 155–305 °С, более выраженный – при 305–460 °С. Слабый экзотермический процесс можно объяснить тем, что сырье было загрязнено нефтепродуктами, которые разлагались перед пластиком.

Данные ДТА анализа, полученные для разных видов отходов, расшифрованы и приведены в таблице 1.

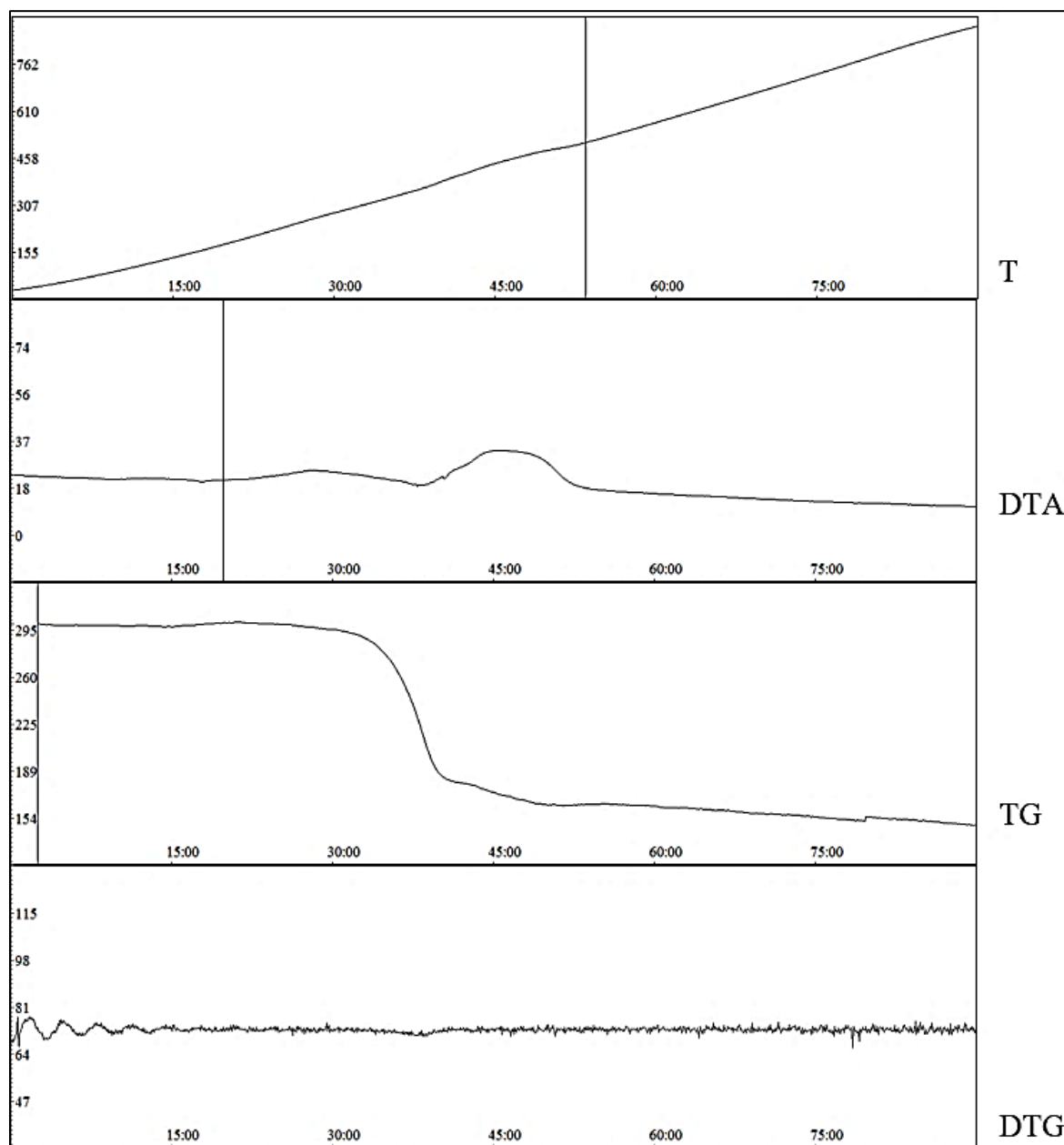


Рисунок 2. Дериватограмма пиролиза пластиковой части фильтра (шкала Т=900 °С; шкала TG 500 мг)

Таблица 1. Сводные данные по дериватографическому анализу отходов

Материал	Масса, мг		Температурный интервал разложения, °C		Температура пика потери массы, °C
	начальная	конечная	1	2	
Резиновые уплотнители	99	30	200–460		330
Отработанное масло	836	0	95-155	319-395	319
Шинная резина	372	38	140-395		350
Пластмассовая часть фильтра	301	156	155-305	305-460	350
Картонная часть фильтра	191	18	205-465		283

Важно учитывать, что при испарении воды поглощается значительное тепло, а это значит, что если в составе отходов много воды, то энергетические затраты при их пиролизе. Это можно увидеть на примере разложения отработанного масла: процесс включает в себя 2 интервала, первый интервал (95–155 °C) отвечает испарению воды, а второй соответствует разложению углеводородной части.

Верхняя граница разложения картонной части фильтра примерно равна таковой пластмассовой компоненты, следовательно, для полного разложения составляющих масляного фильтра подходят одинаковые температурные условия.

Температурный режим пиролиза резины зависит от её вида, так как температурные границы разложения резиновых уплотнителей примерно на 60 °C выше, чем для разложения шинной резины.

По результатам термографического анализа выявлено, что для более полного разложения шинной резины необходимо производить нагрев печи до 400 °C, для разложения резиновых уплотнителей – до 460 °C, картонной части фильтров – до 465 °C, пластмассовой части фильтров – до 460 °C, а для полного разложения отработанных масел – до 395 °C.

Заключение

При выборе температурных условий для процесса пиролиза необходимо учитывать состав отходов, подвергающихся переработке, так как их температуры разложения далеко не всегда совпадают. Поэтому для полного термического превращения смеси автотранспортных отходов необходимо ориентироваться на компонент сырья, имеющий самый высокий температурный интервал разложения.

Также необходимо учитывать, какая реакция или процесс преобладает в процессе разложения,

экзотермический или эндотермический: во втором случае потребуются повышенные затраты топлива. Если при проведении пиролиза в промышленной печи не следовать данным рекомендациям, то есть риск получить некачественный продукт (неполностью карбонизованный полукокс) и меньший выход пиролизного масла.

Список литературы

1. Quto: сайт. – URL: <https://quto.ru/journal/news/rossiiskii-avtopark-vyros-do-54-mln-mashin-14-08-2023.htm> (дата обращения: 30.04.2024)
2. Алмарданов Х. А. и др. Применение солнечных концентраторов для приема альтернативного топлива через устройство гелиопиролиза //Universum: технические науки. – 2021. – №. 3-4 (84). – С. 8–11.
3. Федотов И. О. и др. Влияние различных антипиренов на особенности термоокислительного разложения древесины //Горение и Плазмохимия. – 2023. – Т. 21. – №. 1. – С. 3-16.
4. Пехота А. Н., Филатов С. А. Исследование термоаналитическими методами энергетических свойств брикетированного многокомпонентного топлива //Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2022. – Т. 65. – №. 2. – С. 143-155.
5. Разница между PA6 и PA66 // LFT-G: сайт. – URL: https://ru.lft-g.com/blog/technical-article-difference-between-pa6-and-pa66_b99 (дата обращения: 04.05.2024)

УДК 579.222.3

Винковская В.М., Завойко Д.С., Калёнов С.В., Побережный Д.Ю.

Влияние окислительного стресса на биосинтез наночастиц серебра бактериями

Винковская Виктория Максимовна - студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия, vikavinskovskaya200339@gmail.com

Завойко Дарья Сергеевна - студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия, zavoyko.dasha@gmail.com

Калёнов Сергей Владимирович - д.т.н, профессор кафедры биотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Побережный Даниил Юрьевич - аспирант кафедры биотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

В статье исследовано влияние окислительного стресса и адаптации к нему на синтез наночастиц серебра факультативно метилотрофными бактериями. Четыре эффективных продуцента наночастиц серебра, которые демонстрировали их внутриклеточный и внеклеточный синтез адаптировали к стрессору. Были получены четыре субпопуляции бактерий, устойчивые к пероксиду водорода с концентрацией 0,3 г/л и показано подавление синтеза биогенных наночастиц серебра у всех адаптированных культур.

Ключевые слова: метилотрофы, наночастицы серебра, окислительный стресс, адаптация

The impact of oxidative stress on the biosynthesis of silver nanoparticles by bacteria

Vinskovskaya V. M., Zavoyko D. S., Kalenov S. V., Poberezhniy D. Y.

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

The article examines the influence of oxidative stress and adaptation to stressor on the synthesis of silver nanoparticles by facultatively methylotrophic bacteria. Four efficient producers of silver nanoparticles that demonstrated their intracellular and extracellular synthesis were adapted to a stressor. Four subpopulations resistant to hydrogen peroxide with a concentration of 0.3 g/l were obtained and suppression of the synthesis of biogenic silver nanoparticles was shown in all adapted bacteria.

Keywords: methylotrophs, silver nanoparticles, oxidative stress, adaptation

Введение

В настоящее время наночастицы серебра (AGNP) вызывают огромный интерес благодаря своим исключительным оптическим, электрическим и антимикробным свойствам. Актуальной задачей современности является совершенствование более экологичных способов получения наночастиц, одним из которых является микробный синтез. AGNP, полученные в результате зелёного синтеза, обладают повышенной биосовместимостью и сниженной цитотоксичностью по сравнению с химически синтезированными аналогами, что делает их пригодными для биомедицинских применений, таких как доставка лекарств и тканевая инженерия [1].

Механизмы биосинтеза наночастиц существенно различаются при использовании культур-продуцентов различной таксономической принадлежности. Микроорганизмы способны синтезировать наночастицы как ассоциировано с клеткой, так и во внешнюю среду. Осуществляемый ими биосинтез является механизмом детоксикации окружающей среды в ответ на присутствие в ней катионов токсичных металлов. Так, стрессовое воздействие на микроорганизмы приводит к получению целевого продукта.

Важнейшим стресс-фактором является окислительный стресс. Увеличение количества активных форм кислорода (АФК) опасно для клетки, поскольку они вызывают обширное повреждение белков, липидов и нуклеиновых кислот. В результате окисления нарушается структура и функция этих макромолекул с потенциально вредоносными последствиями, которые могут привести к гибели клеток. Для защиты от окислительного стресса бактерии индуцируют экспрессию нескольких генов, а именно систем soxRS, OxyR и PerR. Механизмы обезвреживания АФК также связаны с наличием антиоксидантных ферментов таких как супероксиддисмутаза, каталаза и пероксидаза [2]. У многих бактерий воздействие сублетальной концентрации одного оксиданта может индуцировать защиту от последующего воздействия убивающих концентраций того же окислителя, что является адаптивной реакцией [3]. Адаптация к стрессовому воздействию влияет на биохимическую активность микроорганизмов и является одним из средств оптимизации процесса культивирования [4].

Экспериментальная часть

Для исследования воздействия окислительного стресса на биосинтез наночастиц серебра были взяты четыре продуцента устойчивых наночастиц. После анализа препаратов биогенных наночастиц на

спектрофотометре Shimadzu UV-260 было установлено, что для культуры I до адаптации к пероксиду водорода преобладает ассоциированный с клеткой синтез наночастиц серебра. Культуры II, III, IV демонстрировали схожие результаты как для внутриклеточного, так и внеклеточного синтеза.

Адаптация продуцентов к окислительному стрессу проводилась путём введения пероксида водорода. Накопительные культуры выращивались в колбах объёмом 250 мл на термостатируемом шейкере Minitron Infors-NT при 150 об/мин и 30°C. Культивирование проводилось на среде «П» [5] в течение 36 часов, после чего вносился пероксид водорода с концентрацией 0,3 г/л. Для получения адаптивной субпопуляции проведено 4 пересева с колбы на колбу с сохранением воздействия того же окислительного стресс-фактора. Контроль выживаемости метилотрофных микроорганизмов осуществлялся путём высева на агаризованную среду «П». Адаптированные культуры тестировались на биосинтез наночастиц серебра. Синтез осуществлялся при комнатной температуре и освещении 500 Лк в многолуночных планшетах. Источником катионов серебра являлся раствор нитрата серебра с концентрацией Ag^+ 50 мг/л. Биосинтез наночастиц длился 6 часов.

Биомасса была отделена от культуральной жидкости путём центрифугирования на C-Meteor 4k-7.2k Mini Centrifuge при 7000 об/мин 15 минут. Для выделения ассоциированных с клеткой наночастиц серебра использовался гомогенизатор FastPrep-24 5G. Оценка синтеза биогенных наночастиц производилась с помощью метода спектрофотометрии.

Адаптированные к воздействию окислительного стресса культуры I, II, IV полностью утратили способность к синтезу наночастиц серебра. Наличие пиков поглощения при 422,5 и 435 нм подтверждает содержание наночастиц в образцах культуры III до проведения адаптации (рис.1 и 2).

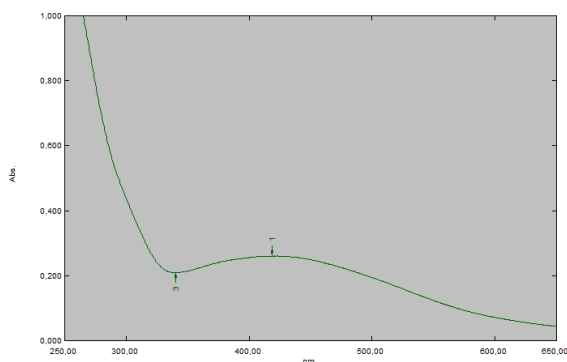


Рис. 1. Спектры образца супернатанта культуры III до адаптации к пероксиду водорода

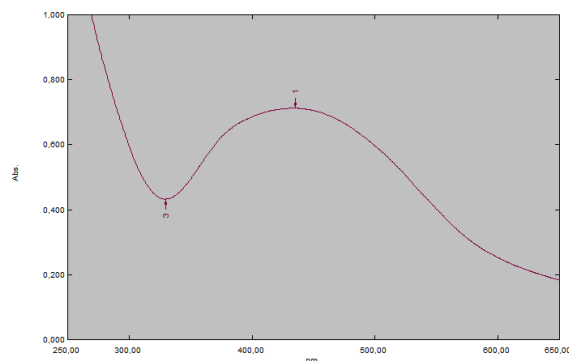


Рис. 2. Спектры образца супернатанта содержащего наночастицы, отделенные от биомассы культуры III до адаптации к пероксиду водорода

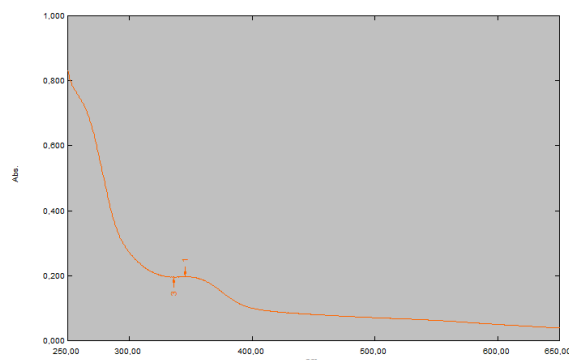


Рис. 3. Спектры образца супернатанта культуры III после адаптации к пероксиду водорода

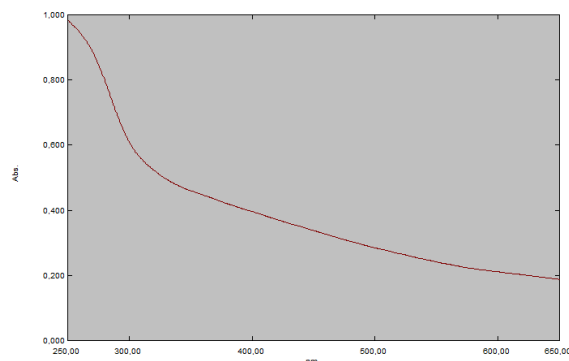


Рис. 4. Спектры образца супернатанта содержащего наночастицы, отделенные от биомассы культуры III после адаптации к пероксиду водорода

Результаты спектрофотометрии образца адаптированной к окислительному стрессу субкультуры III позволяют сделать вывод о подавлении ассоциированного с клеткой синтеза наночастиц серебра (рис. 4). Пик поглощения при 345,5 нм может свидетельствовать о возможном наличии липидов в среде культивирования, которые маскируют незначительное количество наночастиц серебра в исследованных образцах (рис.3, 4).

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о реакции микроорганизмов в разных физиологических состояниях на ионы металлов в среде культивирования. У всех исследуемых культур после адаптации к пероксиду водорода наблюдалось подавление и внутриклеточного и внеклеточного синтеза наночастиц серебра. Полученные данные вносят вклад в понимание механизмов синтеза биогенных наночастиц серебра и могут стать основой для дальнейших углубленных биохимических и молекулярно-биологических исследований в данной области.

Список литературы

1. Dubey R. K., Shukla S., Hussain Z. Green Synthesis of Silver Nanoparticles; A Sustain-able Approach with Diverse Applications //Zhongguo ying yong sheng li xue za zhi= Zhongguo yingyong shenglixue zazhi= Chinese journal of applied physiology. – 2023. – Т. 39. – С. e20230007.
2. Fasnacht M., Polacek N. Oxidative stress in bacteria and the central dogma of molecular biology //Frontiers in Molecular Biosciences. – 2021. – Т. 8. – С. 671037.
3. Vattanaviboon P., Mongkolsuk S. Unusual adaptive, cross protection responses and growth phase resistance against peroxide killing in a bacterial shrimp pathogen, *Vibrio harveyi* //FEMS microbiology letters. – 2001. – Т. 200. – №. 1. – С. 111-116.
4. Стасенко А. И., Романова М. В., Белодед А. В. Изучение влияния адаптации бактерий *xanthomonas campestris* к окислительному стрессу на биосинтез ксантановой камеди //Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №. 12 (261). – С. 118–121.
5. Гальченко В. Ф. Метанотрофные бактерии //М.: ГЕОС. 2001. С. 500.

УДК 579.264

Горчакова Л.Д., Смирязин Е.А., Шевченко А.Т., Рудова А.Л., Семишова Л.С., Евдокимова С.А., Кареткин Б.А.

Сравнительное исследование топинамбура, лопуха и желудей как пребиотического сырья для культивирования бифидобактерий

Горчакова Любовь Дмитриевна, студентка 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: l6tel@mail.ru

Смирязин Егор Антонович, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: egorsmiryagin876@yandex.ru

Шевченко Алла Тарасовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: allasheff@mail.ru

Рудова Алёна Леонидовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: rudovaal@gmail.com

Семишова Лидия Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: lidasemishova@mail.ru

Евдокимова Светлана Александровна, ассистент кафедры биотехнологии;

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В представленной работе приведено сравнительное исследование экстрактов желудей, корней лопуха, и клубней топинамбура как источников пребиотических полисахаридов инулинового типа. Проведено культивирование семи чистых культур р. *Bifidobacterium* в питательных средах, содержащих экстракты рассматриваемого растительного сырья. Установлено, что экстракт муки желудей дуба черешчатого не подходит для культивирования исследуемых штаммов бифидобактерий. Полисахариды экстрактов топинамбура и лопуха обладают пребиотическим эффектом, однако подходят не для всех бифидобактерий. В питательной среде с экстрактом топинамбура рост *B. longum* subsp. *longum* не наблюдался. В питательной среде с экстрактом лопуха отсутствием роста характеризовались 2 штамма: *B. longum* subsp. *longum* и *B. adolescentis*. Остальные штаммы продемонстрировали активный рост и повышение кислотности среды, что обуславливает антагонизм против патогенов.

Ключевые слова: пребиотические полисахариды, экстракты, корни лопуха, клубни топинамбура, жёлуди, бифидобактерии

COMPARATIVE CULTIVATION OF BIFIDOBACTERIA USING INULIN-TYPE POLYSACCHARIDES ISOLATED FROM ACORNS

Gorchakova L.D., Smiryagin E.A., Shevchenko A.T., Rudova A.L., Semishova L.S., Evdokimova S.A., Karetkin B.A.

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

The presented work presents a comparative study of extracts of acorns, burdock root and topinambour tubers as sources of prebiotic polysaccharides of inulin type. Seven pure cultures of *Bifidobacterium* were cultured in different nutrient media containing extracts of the considered plant material. It was found that the extract of acorns flour of petiole oak is not suitable for cultivation of the studied strains of bifidobacteria. Polysaccharides of topinambour and burdock extracts have a prebiotic effect, but are not suitable for all bifidobacteria. No growth of *B. longum* subsp. *longum* was observed in nutrient medium with topinambour extract. In nutrient medium with burdock extract, 2 strains, *B. longum* subsp. *longum* and *B. adolescentis*, were characterized by lack of growth. The other strains showed active growth and increased acidity of the medium, which determines antagonism against pathogens.

Keywords: prebiotic polysaccharides, extracts, burdock roots, topinambour tubers, acorns, bifidobacteria

Термин «пробиотики» появился в 1965 году благодаря работам Лилли и Стилвелл. Учёные утверждали, что пробиотики являются особыми факторами роста и продуцируются микроорганизмами [1]. Изучение данной темы продолжил Генри Тиссье, впервые выделивший бифидобактерии. Тиссье предложил использовать их для вытеснения протеолитических микроорганизмов, способных провоцировать расстройство пищеварения [2]. Вклад в формирование представлений о

пробиотиках внесли и другие ученые, такие как Грос и Джейлин, Паркер и Фуллер [3]. Однако концепция пробиотиков впервые была заложена в работах И.И. Мечникова. Русский ученый еще в начале 20 века утверждал, что микроорганизмы, способствующие брожению в кисломолочных продуктах, благоприятно воздействуют на кишечную микрофлору, уменьшают активность вредоносных микробов, улучшают здоровье человека и продлевают его жизнь [4]. Всемирная организация

здравоохранения в 1989 году определила «пробиотики» как: "Живые микроорганизмы, которые, при введении в адекватном количестве, оказывают благотворное воздействие на здоровье хозяина".

История возникновения «пребиотиков» началась с концепции Петуэли о бифидус-факторе – компоненте женского молока, стимулирующем развитие бифидобактерий в кишечнике младенца. Данное свойство впервые было выявлено у лактулозы [5]. G.Gibson и M.Roberfroid в 1995 году определили пребиотики как "избирательно ферментированные ингредиенты, вносящие специфические изменения как в состав, так и в активность желудочно-кишечной микрофлоры, что благоприятно сказывается на самочувствии и здоровье хозяев" [6]. Впоследствии, в 2007 году, Техническое совещание ФАО по пребиотикам определило термин "пребиотик" как "нежизнеспособный компонент пищи, обеспечивающий пользу для здоровья хозяина, связанную с модуляцией микрофлоры" [7]. Данное определение без изменений было включено в официальное Руководство по пробиотикам и пребиотикам Министерства здравоохранения Италии в 2018 году. Позднее было установлено, что использование комбинаций пробиотиков и пребиотиков, названных синбиотиками, повышает эффективность применения относительно каждого компонента по-отдельности.

Несмотря на то, что механизмы действия пробиотиков сложны и разнообразны, можно выделить основные пути, посредством которых они оказывают положительное воздействие на организм хозяина. Во-первых, пробиотики конкурируют за питательные вещества и пространство с патогенной микробиотой кишечника. Во-вторых, они способны ингибировать рост вредных микроорганизмов, вырабатывая штаммоспецифичные антибактериальные соединения, в том числе бактериоцины. Другими важными метаболитами пробиотиков являются короткоцепочечные жирные кислоты (КЦЖК). КЦЖК снижают пролиферацию клеток и повышают их дифференциацию, участвуют в регуляции водно-солевого баланса, а также предотвращают развитие патогенной микробиоты, понижая pH микроокружения желудочно-кишечного тракта [8]. В-третьих, эффекторные молекулы пробиотиков способны напрямую взаимодействовать с рецепторами эпителиальных, энтероэндокринных и иммунных клеток кишечника. Такие взаимодействия вызывают повышение целостности кишечного барьера, влияют на секрецию цитокинов и активность иммунной системы. В-четвёртых, пробиотики могут осуществлять ферментативный метаболизм попавших в организм хозяина ксенобиотиков и желчных солей [9].

Пребиотики селективно стимулируют рост и метаболическую активность полезной кишечной микробиоты. За счет «перекрестного питания» предоставление субстрата отдельным группам бактерий оказывает косвенное ингибирующее

воздействие на патогены [10]. Также при «перекрестном питании» продукты метаболизма одних микроорганизмов могут служить субстратом для развития других микроорганизмов. Например, в процессе утилизации фруктанов бактериями родов *Bifidobacterium* и *Lactobacillus*, образуются лактат и ацетат, которые в дальнейшем могут использоваться в качестве источника энергии бактериями *Eubacterium*, *Roseburia* и *Faecalibacterium*, производящих бутират [11].

Таким образом, пребиотики, пробиотики и синбиотики способствуют поддержанию здоровья кишечника в целом, что обуславливает их использование в качестве основных компонентов функциональных продуктов питания.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование роста чистых культур *p. Bifidobacterium* в питательных средах, содержащих в качестве углеводного субстрата экстракты желудей, корней лопуха, и клубней топинамбура.

Объектом исследования являлись пробиотические штаммы бифидобактерий, полученные из Всероссийской национальной коллекции промышленных микроорганизмов (ВКПМ): *B. adolescentis* (AC-1662), *B. bifidum* (AC-1666), *B. bifidum* 8 (AC-2136), *B. longum* subsp. *longum* (AC-1665), *B. pseudolongum* subsp. *pseudolongum* (AC-1785), *B. breve* (AC-1911), *B. longum* subsp. *infantis* (AC-1912).

Для получения экстрактов использовали порошок клубней топинамбура «Рязанские просторы», порошок корней лопуха большого *Arctium lappa*, а также муку желудей дуба черешчатого *Quercus robur*. Для лопуха и топинамбура водную экстракцию проводили при температуре 75 °C в течение 0,5 ч с последующей вакуум-фильтрацией через один слой красной ленты и бейтинг; для желудей - при температуре 80 °C в течение 2 ч с последующим центрифугированием.

Для культивирования бифидобактерий использовали питательную среду по Rossi et al с некоторыми модификациями [12]. Культивирование проводили в CO₂-инкубаторе при 37°C в анаэробных условиях в течение 8 часов.

Изначально были проведены культивирования бифидобактерий в питательных средах с добавлением стандартных углеводов – глюкозой и олигофруктозой. В начальной точке, а также в конце культивирования определяли pH среды и КОЕ. Бифидобактерии продемонстрировали активный рост и понижение pH. При проведении культивирования бифидобактерий в питательных средах, содержащих экстракты топинамбура и лопуха в качестве источников углеводов, были определены такие же показатели. Результаты представлены на рисунке 1.

По результатам сравнительного культивирования бифидобактерий в питательных средах с добавлением экстрактов топинамбура и лопуха можно сделать вывод, что полисахариды рассматриваемого растительного сырья обладают пробиотическим эффектом, однако подходят не для всех исследуемых

в работе штаммов. В питательной среде с экстрактом топинамбура рост *B. longum* subsp. *longum* не наблюдался. В питательной среде с экстрактом лопуха отсутствием роста характеризовались 2 штамма: *B. longum* subsp. *longum* и *B. adolescentis*. Остальные штаммы продемонстрировали активный рост и повышение кислотности среды, что

обуславливает антагонизм против патогенов. При этом стоит отметить, что штаммы *B. bifidum* и *B. breve* при культивировании в средах с добавлением экстракта топинамбура продемонстрировали лучшие показатели роста, чем в средах с олигофруктозой и глюкозой.

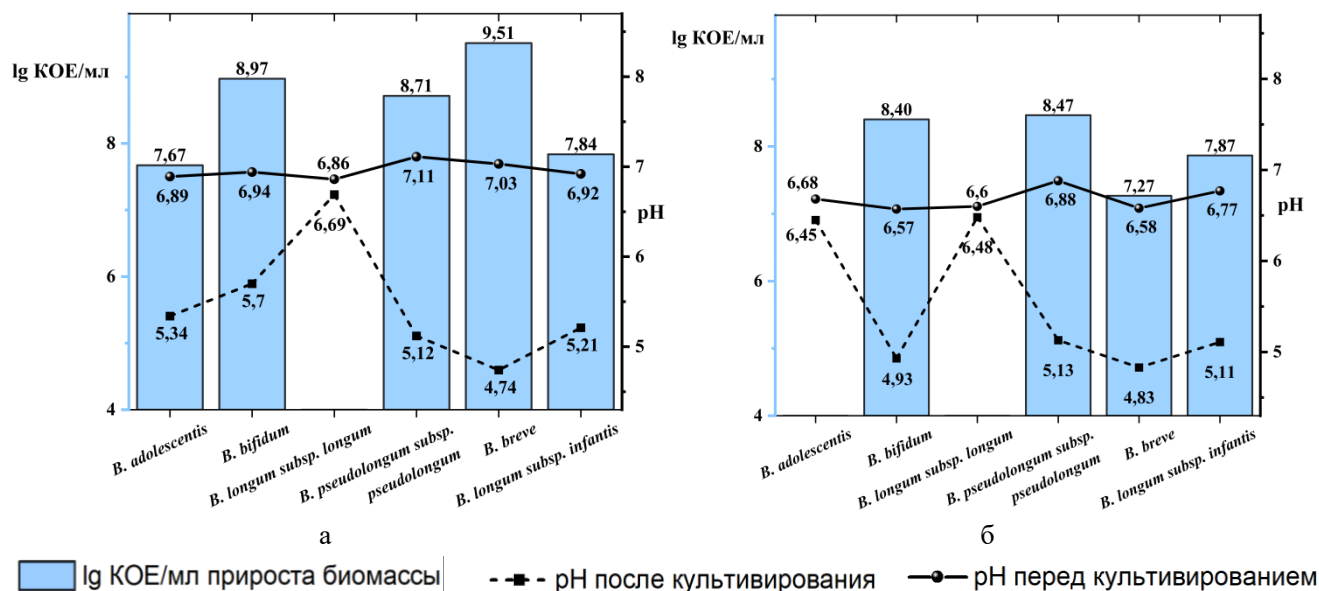


Рисунок 1. Сравнение ростовых характеристик штаммов р. *Bifidobacterium* при культивировании в питательных средах, содержащих экстракты топинамбура (а) и лопуха (б)

При культивировании бифидобактерий в питательной среде с экстрактом желудей все 7 штаммов характеризовались отсутствием роста. Однако это не означает, что жёлуди не обладают пребиотическим потенциалом. Как было показано в предыдущих работах, интенсивный рост приведённых штаммов и высокая выработка КЦЖК наблюдаются при использовании концентратов высокомолекулярных или концентратов низкомолекулярных веществ экстракта желудей.

Список литературы

1. Севастьянова Т. В., Уша Б. В. Комбинированные функциональные добавки для сельскохозяйственных животных—важный сегмент в реализации стратегии антибиотикорезистентности и эффективный механизм восстановления гомеостаза животных при смешанных патологиях // Аграрная наука. – 2022. – Т. 354. – №. 11-12. – С. 8-17.
2. Богданова Н. М. и др. Становление кишечной микрофлоры в постнатальном периоде и ее значение в формировании адаптивного иммунного ответа и иммунологической толерантности // Вопросы современной педиатрии. – 2007. – Т. 6. – №. 3. – С. 53-61.
3. Leahy S.C., Higgins D.G., Fitzgerald G.H., van Sinderen D. Getting better with bifidobacteria // Journal of Applied Microbiology. – 2005. – V. 98. – No. 6. – P. 1303–1315.
4. Рябцева С. А., Храмов А. Г. Пробиотики, пребиотики, синбиотики, постбиотики: проблемы и

перспективы // Биоразнообразие, биоресурсы, вопросы биотехнологии и здоровье населения Северо-Кавказского региона. – 2020. – С. 119-123.

5. Храмов А.Г. и др. Пребиотики как функциональные пищевые ингредиенты: терминология, критерии выбора и сравнительной оценки, классификация // Вопросы питания. – 2018. – Т. 87, № 1. – С. 5-17.
6. Gibson G. R., Roberfroid M. B. Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept of prebiotics // The Journal of nutrition. – 1995. – Т. 125. – №. 6. – С. 1401-1412.
7. Pineiro M. et al. FAO Technical meeting on prebiotics // Journal of clinical gastroenterology. – 2008. – Т. 42. – С. S156-S159.
8. Cunningham M. et al. Shaping the future of probiotics and prebiotics // Trends in microbiology. – 2021. – Т. 29. – №. 8. – С. 667-685.
9. Plaza-Diaz J. et al. Mechanisms of action of probiotics. Adv Nutr 10: S49–S66. – 2019.
10. Shiby V. K., Mishra H. N. Fermented milks and milk products as functional foods—A review // Critical reviews in food science and nutrition. – 2013. – Т. 53. – №. 5. – С. 482-496.
11. Guarino M. P. L. et al. Mechanisms of action of prebiotics and their effects on gastro-intestinal disorders in adults // Nutrients. – 2020. – Т. 12. – №. 4. – С. 1037.
12. Rossi M. et al. Fermentation of fructooligosaccharides and inulin by bifidobacteria: a comparative study of pure and fecal cultures // Applied and environmental microbiology. – 2005. – vol. 71. – №. 10. – P. 6150-6158.

УДК 621.3.019.3: 62-784.43: 537.523.9

Ефимов А.Е., А.Г. Бубнов, Гусев Г.И.

Влияние размера диэлектрического зазора в реакторе на надёжность очистки воздуха от формальдегида в плазме барьерного разряда

Ефимов Артём Евгеньевич – аспирант 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; artem.efimov.1995@list.ru.

Бубнов Андрей Германович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры эксплуатации пожарной техники, средств связи и малой механизации (в составе УНК «Пожаротушение»);

Гусев Григорий Игоревич – кандидат химических наук, доцент

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, 153000, проспект Шереметевский, дом 7.

ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России», Россия, Иваново, 153040, проспект Строителей, дом 33.

Оценены показатели надёжности газоразрядных ячеек с диэлектрическим барьерным разрядом. Показано, что увеличение диэлектрического барьера в 2,1 раза при очистке воздуха от формальдегида можеткратно увеличивать наработку на отказ реактора с диэлектрическим барьером.

Ключевые слова: показатели надёжности, летучие органические соединения, диэлектрический барьерный разряда, формальдегид, степень превращения.

Influence of the size of the dielectric gap in the reactor on the reliability of air purification from formaldehyde in barrier discharge plasma

A.E. Efimov¹, A.G. Bubnov², Gusev G.I.¹

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

²Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»

The reliability indicators of gas-discharge cells with a dielectric barrier discharge have been assessed. It has been shown that an increase in the dielectric barrier by 2.1 times when purifying air from formaldehyde can multiply the time between failures of a reactor with a dielectric barrier.

Key words: reliability indicators, volatile organic compounds, dielectric barrier discharge, formaldehyde, conversion degree.

Известно, что применение плазменно-химической и плазменно-каталитической технологии (ПХТ и ПКТ, соответственно) при очистке отходящих газов от низких концентраций летучих органических соединений (ЛОС) имеет более высокую эффективность относительно традиционных физико-химических способов удаления поллютантов из воздуха (сорбционные и каталитически технологии). Например, отсутствие селективности низкотемпературной плазмы по отношению к ЛОС позволяет сократить затраты потребляемой энергии (в т.ч. и «углеродный след») и уменьшить количество используемой производственной площади, в то время как упомянутые традиционные технологии требуют использованием различных сорбционных и/или каталитических материалов, т.к. сорбционная ёмкость (например, каталитическая активность, в случае катализатора) меняются в зависимость от рассматриваемого соединения. Несмотря на отмеченное и другие преимущества ПХТ и ПКТ, широкого внедрения в промышленную деятельность данные технологии до сих пор не получили. Среди

вероятных причин с затруднениями можно отнести и отсутствие данных по показателям надёжности газоразрядных очистных устройств (основных «рабочих» ячеек в ПХТ и ПКТ) в нормативной (информационно-технических справочниках) и технической документации. Поэтому актуальной задачей стало проведение определительных испытаний устройств, реализующих ПХТ. Целью работы являлось получение реальных данных по надёжностным характеристикам плазменно-химических реакторов с диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР) при удалении формальдегида (модельного ЛОС) из воздуха в зависимости от геометрических параметров реакторов-ячеек.

Эксперимент проводился на различных реакторах-ячейках ПХТ с ДБР, в которых неизоллированный электроды из Al/Ti располагались коаксиально (рис. 1), а изолированный электрод выполнен исключительно из опилок Al. Основное отличие реакторов заключалось в геометрических параметрах (т.е. различные значения величины диэлектрического промежутка (табл. 1).

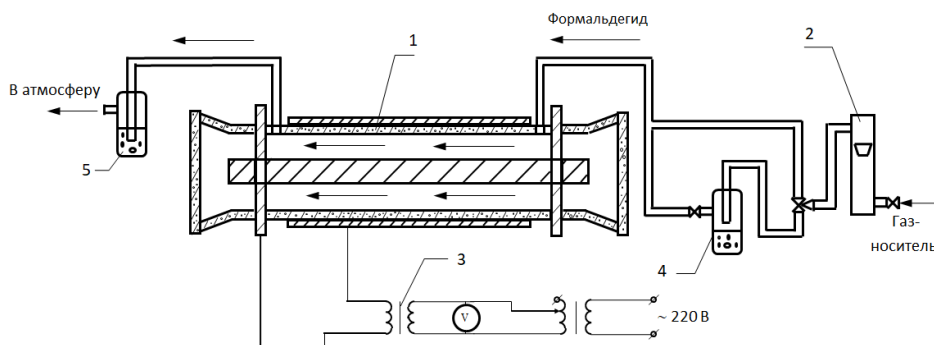


Рис. 1. Схема лабораторной установки [2]

1 – разрядное устройство, 2 – ротаметр, 3 – высоковольтный источник питания, 4 – сосуд с параформальдегидом, 5 – поглотительный сосуд с дистиллированной водой

Диэлектрический зазор газоразрядной ячейки был неоднородным и состоял из воздуха и «пирексного» стекла, которое являлось изолятором и внешним электродом. Газовый разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора, при этом значение переменного тока вторичной цепи было не выше 600 (для ячейки № 1, где материал изолированного электрода - Al) и 300 мкА (для ячейки № 2, где материал изолированного электрода - Ti) при промышленной частоте (50 Гц), а действующее значения напряжения между электродами составляло 15,8 кВ (№ 1) и 11,4 кВ (№ 2) (удельная мощность составляла 0,36 Вт/см³ (№ 1) и 0,15 Вт/см³ (№ 2)).

Таблица 1. Параметры газоразрядных ячеек с барьерным разрядом

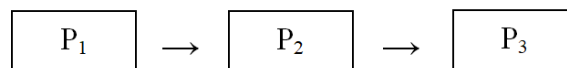
Параметры	Ячейка № 1	Ячейка № 2
Длина разрядной зоны, мм	170	170
Толщина воздушного зазора, мм	6,9	6
Толщина диэлектрического барьера, мм	2,7	1,3
Расстояние между электродами, мм	10,6	8,1
Материал диэлектрического барьера	Боросиликатное стекло	

В качестве модельного загрязнителя рассматривался формальдегид (Ф), загрязняющий воздух. Причина выбора Ф заключается в том, что данное соединение относится к категории критериальных ЛОС, кроме того, известны продукты окислительной деструкции Ф в присутствии ДБР, а сам Ф является экологическим маркером целого ряда производств (например, текстильных [1]). Исходные концентрации Ф без использования ДБР составляли 30 (№ 1) и 55 мг/м³ (№ 2). Содержание Ф в воздухе до и после очистки оценивалось фотометрическим методом с применением серной и хромотроповой кислот [2].

Определение и оценка показателей надёжности проводилась на основе [3]: экспериментально определялись наработка на отказ (отказное событие - снижения степени превращения) (T_o) и среднее время восстановления (T_v). На основе полученных значений рассчитывались коэффициент готовности (K_g),

коэффициент оперативной готовности ($K_{ог}$), интенсивность отказов (λ), вероятность снижения степени превращения (или вероятность безотказной работы (P)) и кратность резервирования (m). Кроме того, что для оценки P использовалось экспоненциальное (основное) распределение.

Следует отметить, что в работе, кроме индивидуальной P для ячейки ДБР, определялась также вероятность безотказной работы теоретической системы $P_{сист}$, которая оценивалась для очистной установки, состоявшей из 3 элементов (рис. 2):

Рис. 2. Структурная схема надёжности функционирования аппарата для очистки воздуха. Вероятности безотказной работы: P_1 – система подачи воздуха ($P=0,99$), P_2 – система питания ($P=0,99$), P_3 – система генерации активных частиц в ДБР

Время, которое использовалось для оценки вероятности безотказной работы оборудования, составляло 8 ч (480 мин). Кроме того, в качестве опорного значения $P_{сист}$ для резервирования выбрано 0,999, т.к. в литературе и нормативной документации отсутствуют требования к $P_{сист}$ технических средств. Результаты определения и оценки показателей надёжности реакторов с ДБР представлены в табл. 2.

Таблица 2. Надёжностные характеристики реактора ДБР

Показатели	Ячейка № 1	Ячейка № 2
	C_0 , мг/м ³	
	30	55
T_o , мин	14000	490
T_v , мин	15	15
K_g	0,996	0,970
$K_{ог}$	0,962	0,364
P_3	0,966	0,375
m , шт.	3	16

Из данных табл. 2 видно, что показатели надёжности разрядной ячейки с ДБР (1 – на рис. 1) в значительной степени меняются в зависимости от геометрических параметров ректора и, вероятно, материала электрода. Из рис. 2 следует, что увеличение толщины диэлектрического барьера в 2,1 раза и изменение материала электрода позволяет повысить T_o в 29 раз. Незначительное снижение степени превращения Φ для ячейки № 1 в присутствии электрода из Al, вероятно, обусловлено присутствием конденсированной фазы, образующейся в результате воздействия активных частиц плазмы (преимущественно, атомарного

кислорода в основном электронном состоянии (O^3P) и $OH\cdot$ с генерацией формильных радикалов). Соответственно, появление новой фазы может приводить к повышению активного сопротивления разрядной ячейки с последующим уменьшением величины плотности тока.

Высокое значение T_o для реактора-ячейки № 1, относительно № 2, обусловлено значительно более окислительной средой, т.к. значение величины приведённой напряжённости электрического поля в 1,4 раза для ячейки-реактора № 1 больше, чем для № 2.

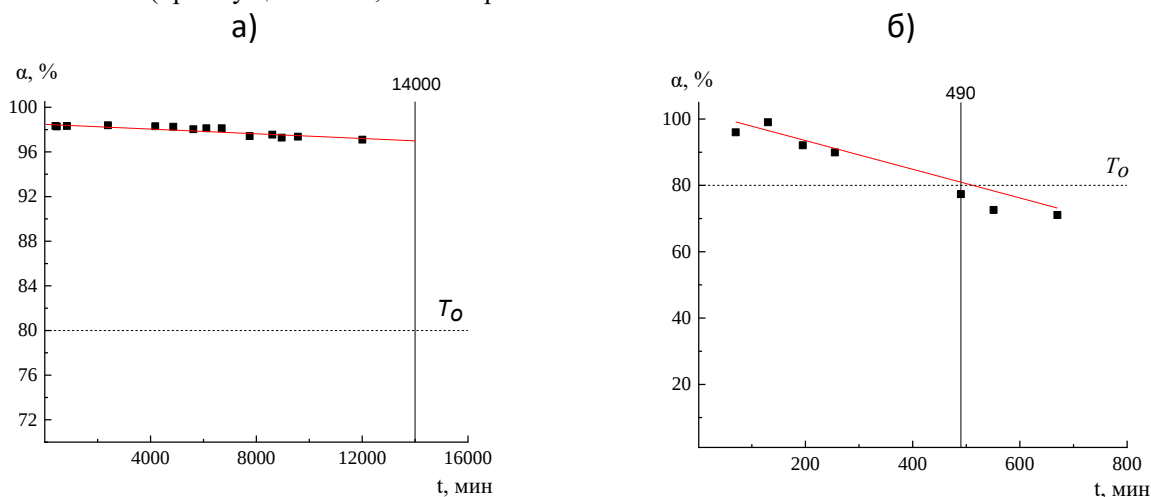


Рис. 2. Степень превращения (α) формальдегида от физического времени работы реактора при $W = 0,36$ для ячейки № 1 (а) и $0,15 \text{ Вт/см}^2$ для ячейки № 2 (б)

В соответствии с данными табл. 2, можно констатировать, что наиболее уязвимым элементом системы очистки воздуха является реактор с ДБР. Таким образом, систему очистки воздуха от формальдегида с ячейками № 1 или № 2, состоящую из 3 элементов, включая сам реактор ДБР, необходимо резервировать не менее 3 раз (с ячейкой № 1) или 17 (с ячейкой № 2) раз – для достижения $P_{\text{сист}} = 0,999$. При этом система генерации активных частиц для достижения требуемого значения P должна быть резервироваться 3 раза для реактора-ячейки № 1 или 16 раз для реактора-ячейки № 2.

Список литературы

1. ИТС 39-2023 Производство текстильных изделий (промывка, отбеливание, мерсеризация,

крашение текстильных волокон, отбеливание, крашение текстильной продукции). М.: Бюро НДТ, 2023, 366 с.

2. ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. М: ФГУ «ФЦАО», 2005, 18 с.

3. Ефимов, А.Е. Надёжность очистки воздуха от паров муравьиной кислоты в реакторе с диэлектрическим барьерным разрядом / А.Е. Ефимов, А.Г. Бубнов // Российский журнал прикладной экологии. 2022. № 3. С. 43–49. DOI: 10.24852/2411-7374.2022.3.44.50.

УДК 661.183.2:66.092-977

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

Исследование переработки ископаемого угля месторождения тиджит как сырья для производства активных углей парогазовой активацией

Зо Е Наинг – к.т.н., докторант, e-mail: 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.

Изложены результаты исследований технических показателей целевых продуктов парогазовой активации ископаемого угля месторождения «Тиджит» (Tigyit, Мьянма). С целью оценки его пригодности для получения зерновых активных углей охарактеризованы результаты петрографического анализа этого сырья в виде мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита. На основании данных термографических испытаний, выполненных в защитной атмосфере, оценены рациональные границы термического воздействия на данное сырьё при пиролизе. Представлены результаты парогазовой активации карбонизированного продукта пиролиза названного ископаемого угля, свидетельствующие о возможности получения на его основе активных углей с приемлемыми для практического использования структурно-адсорбционными свойствами. Сделан вывод о необходимости совершенствования изученных процессов с целью их оптимизации.

Ключевые слова: ископаемый уголь, пиролиз, активация паром, технические характеристики.

INVESTIGATION OF THE PROCESSING OF FOSSIL COAL FROM THE TIGYIT DEPOSIT AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON BY STEAM AND GAS ACTIVATION

Zaw Ye Naing, Svetlana Abramovna Eapshtein, Alexey Viktorovich Nistratov, Vitaly Nikolaevich Klushin. D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, GSP, A-47, Miusskaya Square 9.

Abstract: The article reveals the results of research on the technical indicators of the target products of the processes of combined-cycle activation of fossil coal from the Tigyit deposit (Tigyit, Myanmar). In order to assess the suitability of the Tigyit fossil coal deposit for the production of granular activated carbons, the results of its petrographic analysis in the form of a maceral composition and an arbitrary vitrinite reflection index are characterized, indicating the potential possibility of its use to solve this problem, based on data from thermographic tests performed in a protective atmosphere, the rational limits of thermal effects on this raw material during pyrolysis are estimated. The results of combined-cycle activation of the named fossil coal are presented, indicating the possibility of obtaining activated carbons with structurally acceptable adsorption properties for practical use, it is concluded that it is necessary to improve the processes of the named steam activation in order to optimize them.

Keywords: fossil coal, pyrolysis, activation by steam, technical specifications.

Введение

В условиях все растущей добычи в настоящее время горючих природных газов и нефти ископаемые угли по-прежнему остаются весьма значимым сырьем, практически повсеместно находящим применение, как в энергетическом назначении, так и в целом ряде иных целей [1, 2]. Существенна их значимость и как весьма дешевого сырья при промышленном производстве некоторых марок активных углей и других углеродных адсорбентов, а также широкого ансамбля продуктов на их основе, используемых в самых различных областях экономики. Все большее применение, эти пористые поглотители находят, в частности, в решении прогрессирующих проблем загрязнения объектов биосферы выбросами и сбросами антропогенного характера [3, 4].

Климатические условия республики Союз Мьянма, принадлежащей к странам тропического пояса, и ее богатые природные ресурсы представляют надежную гарантию принципиальной возможности организации и реализации производств углеродных адсорбентов с использованием широко доступного,

но до настоящего времени не находящего эффективного применения, дешевого растительного сырья, представленного, в частности, крупнотоннажными отходами разделки и механической обработки древесины часто уникальных плотных пород, а также остатками выращивания и переработки пищевых (кормовых) и технических сельскохозяйственных культур [5]. О целесообразности и эффективности их трансформации данной ориентации свидетельствуют многие источники научно-технической информации [6-14]. Наряду с этим подобная ориентация в стране не оценена применительно к также дешевому сырью в виде ископаемых углей отечественных месторождений Мьянмы, которых разведано 16 с общими запасами 258 млн. т [5]. Особенную привлекательность, с точки зрения стоимости угледобычи, представляет то обстоятельство, что эксплуатируемые среди разведанных месторождения разрабатывают открытым способом. К их числу относится месторождение Тиджит (Tigyit), функционирование которого весьма значимо для государственной экономики.

Следует подчеркнуть, что сеть интернета содержит коммерческую информацию (обычно в виде соответствующих прайс-листов многих торговых фирм) о возможных поставках различных марок активных углей, произведенных из ряда видов каменноугольного сырья, на что указывают также имеющиеся каталоги этой продукции (в частности, [15]) и значительное число источников патентной

информации. Состав ископаемых углей российских месторождений, рекомендуемых [4] для переработки с получением адсорбентов, представлен в таблице 1 по данным [16-19], где сопоставлен с составом ископаемого угля месторождения Тиджит по данным анализа, осуществленного в лаборатории физико-химии углей Горного института НИТУ МИСиС (г. Москва).

Таблица 1. Некоторые показатели ряда ископаемых углей

Марка	Выход летучих, %	Содержание, %					Зольность, %
		C	H	O	S	N	
Т	13	90–95	3,4–4,4	> 1,6	< 4,5	1,2	8–12
СС	20–32	74–90	4–5	5,3–8,2	0,8	2,1	8–45
Д	34–42	70–86	5,0–6,0	> 10	0,5–1,0	1,8	24–30
Г	40	78–89	4,5–5,5	> 6,8	< 16,0	1,7	4–16
Тиджит	48,4	84	5,4	4,3	н.о.	2,6	11,4

н.о. – не обнаружено

Как видно из табличных данных, образец ископаемого угля месторождения Тиджит отличается повышенное относительно охарактеризованных углей российских месторождений (особенно марок Т и СС) содержание летучих веществ, водорода и азота при практическом отсутствии серы. В остальном же показатели состава сопоставленных углей близки, что свидетельствует о вероятной перспективности использования изучаемого сырья с указанной целью. Таким образом, представленные сведения обуславливают надежду на успех изучения в этом плане ископаемого угля названного месторождения Мьянмы – страны, не имеющей собственных производств активных углей на каменноугольной основе. Потребности же в дешевых углеродных адсорбентах весьма значительны и прогрессивно увеличиваются в связи, в частности, с одновременно развивающимися национальным производством и проблемами защиты окружающей среды от токсичных выбросов и сбросов его предприятий. Последние не имеют глубокой очистки, что связано, прежде всего, с практическим отсутствием собственных производств углеродных адсорбентов и их высокой стоимостью на мировых рынках. Таким образом, оценка возможности и рациональности использования ископаемого угля месторождения Тиджит в качестве сырья для получения активных углей представляется весьма актуальной среди других организационно-технических государственных мероприятий.

Экспериментальная часть

С целью такой оценки предварительно выявлены границы целесообразного температурного

воздействия на названное сырьё при пиролизе путем нагревания его порошка фракции менее 200 мкм с интенсивностью 9 °С/мин до ~900 °С в токе баллонного азота в печи дериватографа Q-1200 (МОН, Венгрия), а в названной выше лаборатории физико-химии углей исследованы некоторые его петрографические свойства, позволяющие косвенно судить о пригодности изучаемого ископаемого угля для решения поставленной задачи. Изучение названных петрографических свойств состояло в определении мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита необогащенного ископаемого угля месторождения Тиджит. Полученные результаты отражают данные таблицы 2 в виде выраженных в процентах величин объемных долей мацералов групп витринита (Vt), семивитринита (Sv), инертинита (I) 4,1 и липтинита (L), содержания фюзенизированных компонентов на чистый уголь (ΣOK) и произвольного показателя отражения витринита в масле ($R_{o,r}$), а также величины среднего квадратичного отклонения (СКО макс.).

Как видно, значение произвольного показателя отражения витринита характеризуемого ископаемого угля соответствует нижней границе интервала этого показателя, составляющего 0,40-0,79 % [20] для длиннопламенных углей (Д), используемых в России в промышленных масштабах для производства активных углей [15]. Таким образом, это обстоятельство может служить дополнительным аргументом в пользу целесообразности проведения названной выше оценки.

Таблица 2. Петрографический состав и показатель отражения витринита ископаемого угля месторождения Тиджит

Показатель	Vt	Sv	I	L	ΣOK	$R_{o,r}$	СКО макс.
Значение	89,5	3,8	4,4	2,2	7	0,425	0,056

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 нагрева 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_{Σ}), объемов сорбирующих пор (V_s) по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, а также значений поглощения йода (I) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов в зависимости от изменяемого параметра пиролиза при прочих идентичных условиях этого процесса. Совокупностью полученных результатов констатируется, что целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают интенсивность нагрева, 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_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения I и МГ, составляющие соответственно 0,23, 0,12, 0,08, 0,07 cm^3/g , 311 и 260 мг/г.

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 нагрева 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 нагрева, 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_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения I и МГ, составляющие соответственно 1,75, 0,27, 0,47, 0,39 cm^3/g , 610 и 263 мг/г. Такой активный уголь с низкой долей микро- и переходных пор нельзя считать высококачественным продуктом.

Целевой продукт, полученный путём парогазовой активации в названных условиях, характеризуют гравиметрическая плотность 0,43 г/ cm^3 , прочность зерен при истирании 70 %, зольность 6,8 % и содержание влаги 5,1 %. Его адсорбционная активность по метиленовому голубому находится на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (110-300 мг/г), насыпная плотность несколько ниже (0,42-0,61 г/ cm^3), как и прочность при истирании (83-98 %), массовое содержание влаги (< 2,5 %) и содержание золы (5-11 %) [6].



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1. Внешний вид образца угля (а), фрагменты карбонизата угля (б) и фрагменты активного угля паровой активации (в) на базе ископаемого угля месторождения Тиджит

Заключение

Результаты выполненных исследований позволяют констатировать принципиальную пригодность ископаемого угля месторождения Тиджит для производства углеродных адсорбентов и достаточную эффективность использования с данной целью технологии, базирующейся на термической переработке использованного сырья путем пиролиза

и последующей активации его целевых продуктов водяным паром.

Список литературы

1. Shifeng Dai, Robert B. Finkelman. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects // Int. J. Coal Geol., 186 (2018), pp. 155-164.

2. 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.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т.Г. Плачнова и С.Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. – 215 с.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. LAMBERT Academic Publishing. 2018. – 308 с.
5. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
6. Строганова Е.А., Шерстобитова Т.Ю. Физико-химические характеристики смеси активированных углей АГ-95 и АГ-3 // Самарский Научный Вестник, № 4(9), 2014, 122-124 с.
7. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Sience and Technology, 2011, v. 4, No. 8, p. 890–894.
8. Omri Abdessalem, Benzina Mourad. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: ziziphusspuna-christiseeds // Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2012, v. 1-4, pp. 175–183.
9. Pandharipade S.L., Moharkar Yogesh, Thakur Raj. Synthesis of Adsorbents From Waste Materials Such As Ziziphus Jujube Seed & Mango Kernel // International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), 2012, v. 2, issue 4, pp. 1337–1341.
10. Ilyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // Journal Chemical Society of Pakistan, 2014, v. 36, pp. 1003–1012.
11. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 490, No 5, February 2016, pp. 74–83.
12. Yili Li, Yanling Li, Liping Li et al. Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk // Advanced Powder Technology, v. 27, issue 2, March 2016, pp. 684-691.
13. Mamdouh S. Masoud, Wagdi M. El-Saraf, Ahmed M. Abdel-Halim et al. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt // Arabian Journal of Chemistry, v. 9, Supplement 2, November 2016, pp. 1590–1596.
14. Jechan Lee, Xiao Yang, Seong-Heon Cho et al. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery and biochar fabrication // Applied Energy, 2017, v. 185, pp. 214–222.
15. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
16. Технические характеристики топлива [Электронный ресурс], режим доступа: <http://котлы-кв.рф/fuel-specifications.html> (дата обращения 26.10.2017).
17. Слабоспекающиеся угли [Электронный ресурс], режим доступа: <http://ecogoroshek.ru/slabospekayushchiesya-ugli.html> (дата обращения 26.10.2017).
18. Угли ископаемые [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/u/ugli-iskopaemye> (дата обращения 25.10.2017).
19. Новый справочник химика и технолога [Электронный ресурс], режим доступа: http://chtmanalytica.com/book/novyy-spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i (дата обращения 25.10.2017).
20. Колокольцев С.Н. Природные энергоносители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча. – М.: ЛЕНАНД, 2017. – 224 с.

УДК 504.75.06

Источникова А.В., Беляновская А.А., Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

Оценка эффективности биodeградации поливинилхлорида микроорганизмами

Источникова Анна Викторовна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
Беляновская Анна Александровна – студентка 2 курса магистратуры группы кафедры биотехнологии;
Астахов Павел Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры промышленной экологии;
Мурзина Екатерина Дмитриевна – доцент кафедры промышленной экологии, к.т.н.

katrin840@mail.ru

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрены процессы разложения поливинилхлорида микроорганизмами. Получены значения эффективности данного метода для разных культур, при различном времени выдержки и концентрации инокулят. Установлено, что наилучшие показатели биodeградации поливинилхлорида достигаются при использовании культуры *Aspergillus niger* и времени выдержки – 4 недели.*

Ключевые слова: ПВХ, микроорганизмы, биodeградация.

Evaluation of the effectiveness of biodegradation of polyvinyl chloride by microorganisms

Istochnikova A.V., Belyanovskaya A. A., Astakhov P.S., Murzina E.D.

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

*The article discusses the decomposition of polyvinyl chloride by microorganisms. The values of the effectiveness of this method for different cultures, with different exposure times and concentrations of inoculates were obtained. It has been established that the best indicators of biodegradation of polyvinyl chloride are achieved using *Aspergillus niger* culture and an exposure time of 4 weeks.*

Key words: PVC, microorganisms, biodegradation.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) – широко распространенный полимерный материал, используемый во многих сферах, например в пищевой, строительной и автомобильной промышленности, авиаконструировании, логистике, медицине, а также в производстве многих других бытовых товаров. На мировом уровне спрос на ПВХ неуклонно растёт, а его производство уже превышает 35 миллионов тонн в год, что позволяет этому полимеру занять одно из ведущих мест (после полиэтилена), как лидер по объёму в индустрии пластмасс. Это связано с такими основными качествами, как его низкая стоимость, высокими эксплуатационными характеристиками, в сочетании с широким спектром продуктов, которые можно получить при различных условиях и технологиях его обработки [1].

Однако широкое использование ПВХ в производстве сопряжено с рядом экологических проблем, связанных с его высокой устойчивостью к естественному разложению и длительным периодом распада в окружающей среде.

Проблема экологичной утилизации отходов из ПВХ приобретает все большую актуальность в контексте увеличения количества мирового пластикового загрязнения. Традиционные методы утилизации, такие как сжигание и захоронение, имеют существенные недостатки. Сжигание приводит к выбросам токсичных веществ в атмосферу, а захоронение требует значительных земельных ресурсов, что является весьма неэкологичными методами борьбы с ПВХ-отходами [2]. Именно поэтому возникает необходимость в разработке

альтернативных методов утилизации ПВХ, среди которых биodeградация является одним из наиболее перспективных направлений.

Биodeградация представляет собой процесс разложения органических веществ под действием сообществ микроорганизмов, таких как бактерии и грибы. Несмотря на то, что ПВХ является сложным для деградации материалом из-за высокой химической стойкости, гидрофобности и антибиокоррозионных добавок, существуют микроорганизмы, которые способны метаболизировать его, используя различные механизмы, такие как окисление и ферментативное разложение [3-5]. Один из современных подходов к созданию разрушаемых в природных условиях материалов основывается на отказе от защиты биокоррозии, а напротив использовании биоразлагаемых добавок, которые подвергаются разложению микроорганизмами почвы, что способствует разрыхлению структуры, снижению стойкости наполненных полимерных материалов и, в результате, механическому разрушению изделия [6-7].

Целью данной работы является обзор эффективности микроорганизмов и их ферментов, способных к биodeградации ПВХ и рассмотрение перспектив практического применения. Особое внимание будет уделено идентификации и характеристике микроорганизмов, способных к разложению ПВХ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали готовые ПВХ-плёнки, а именно неопудренные одноразовые виниловые перчатки с полимерным

покрытием фирмы ViniMax. Воздействие на пленку осуществляли следующими микроорганизмами: *Aspergillus niger*, *Wickerhamomyces anomalus*, *Bacillus subtilis*, *Microbacterium sp.*, *Trichoderma inhamatum*. В ходе эксперимента в колбы с питательной средой LB (для культур *Aspergillus niger*, *Wickerhamomyces anomalus*, *Bacillus subtilis*, *Microbacterium sp.*) и средой Чапека для культуры *Trichoderma inhamatum* (составы сред приведены в таблице 1) добавляли ПВХ-плёнки, а также инокулят с исследуемыми микроорганизмами в различных концентрациях: 10% и 20%.

Таблица 1. Составы питательных сред для культивирования микроорганизмов.

Среда LB, г/л:	Глюкоза	20
	Дрожжевой экстракт	5
	Дрожжевой пептон	10
	NaCl	2
Среда Чапека, г/л:	Сахароза	30
	NaNO ₃	3
	KH ₂ PO ₄	1
	MgSO ₄	0,5
	KCl	0,5
	FeSO ₄	0,01

Культивирование проводили при комнатной температуре (23-25°C) при постоянном перемешивании на горизонтальном шейкере при 150 об/мин в течение двух и четырех недель. После культивирования образцы пленки доставали из колб, промывали в дистиллированной воде для разрушения остатка прилипших к образцу микроорганизмов, высушивали в сушильном шкафу при 120°C в течение 2 часов. Высушенные образцы ПВХ-пленок взвешивали и рассчитывали по формуле (1) эффективность их биodeградации исследуемыми микроорганизмами:

$$\Theta = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{нач}}$ – начальная масса ПВХ-пленки, $m_{\text{ост}}$ – конечная масса ПВХ-пленки по истечении срока культивирования.

На рисунках 1 и 2 приведены значения эффективности биodeградации ПВХ в зависимости от вида и начального объема инокулята используемых культур после 2 и 4 недель культивирования, соответственно.

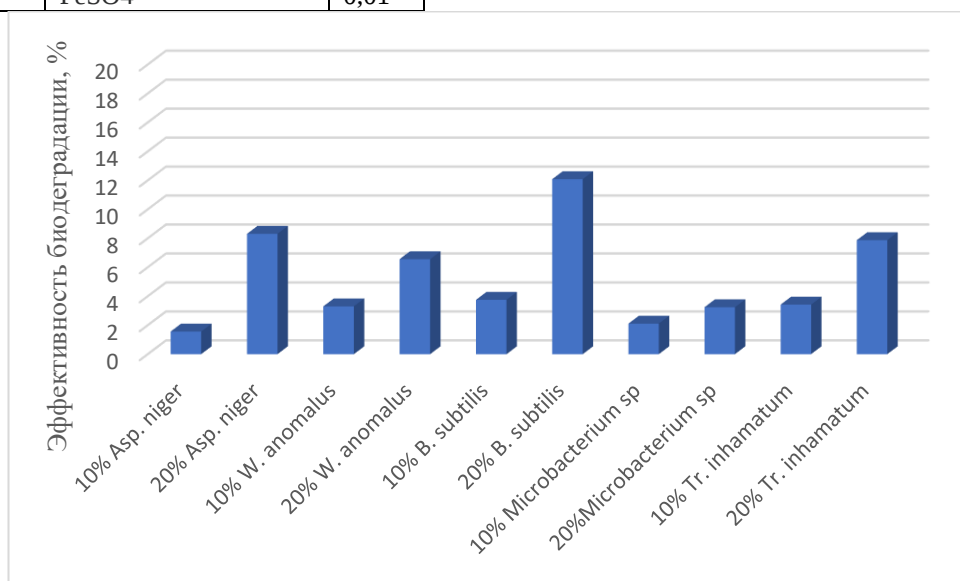


Рис. 1. Эффективности биodeградации ПВХ-пленки различными микроорганизмами после 2 недель культивирования.

Наименьшие значения эффективности биodeградации образца ПВХ отмечены при культивировании *Microbacterium sp.* в течение 2 и 4 недель при начальной концентрации инокулята 10%. При увеличении начальной концентрации культуры в питательной среде эффективность увеличивалась, но незначительно. Чуть выше были показатели биodeградации при культивировании *Trichoderma inhamatum*. Отмечена прямая зависимость изменения значения эффективности биodeградации от начальной концентрации культуры, продолжительность эксперимента не повлияла на данные показатели. Образец, подвергшийся

воздействию культуры *Bacillus subtilis* при начальной концентрации в 10%, потерял всего 4% своей массы, однако, при увеличении начальной концентрации культуры до 20%, масса образца снизилась на 12%, время воздействия также не повлияло на изменения значений эффективности биodeградации. На культуры *Aspergillus niger*, *Wickerhamomyces anomalus* время оказало значительное влияние. При продолжительном влиянии данных микроорганизмов на пластик, потеря массы последнего увеличилась на 10 единиц по сравнению с показателями двухнедельной выдержки.

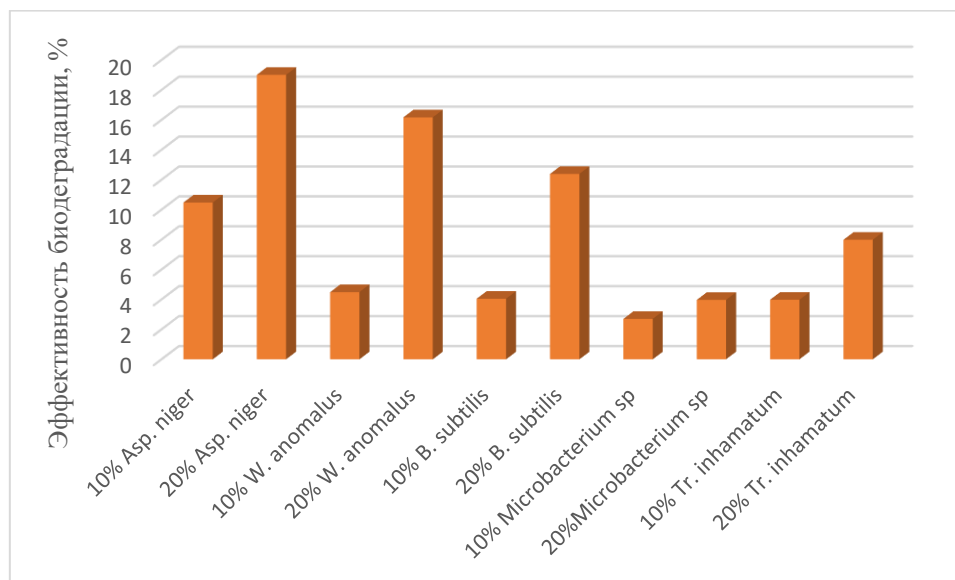


Рис.2. Эффективности биодegradации ПВХ-пленки различными микроорганизмами после 4 недель культивирования.

Заключение

В результате эксперимента было отмечено, что культура *Bacillus subtilis* оказывает большее разрушающее воздействие на ПВХ-пленку, чем остальные культуры. Эффективность биодegradации образца в данном случае составляет 12,08% при начальной концентрации культуры 20% от общего объема. При продолжении опыта до 4 недель зависимость оставалась прежней, однако, культуры *Aspergillus niger*, *Wickerhamomyces anomalus* (при начальной концентрации инокулята 20%) резко увеличивали эффективность биодegradации до 19,01 и 16,17 %, соответственно.

Список литературы

1. Mehdi Sadat-Shojai, Gholam-Reza Bakhshandeh Recycling of PVC wastes // Polymer Degradation and Stability. - 2011. - №96. - С. 404-415.
2. Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E. Plastics recycling: challenges and opportunities // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. - 2009. - №364(1526). - С. 2115-2126.
3. Астахов, П. С. Выделение микроорганизмов-биодеструкторов поливинилхлорида из желудочно-кишечного тракта восковой моли / П. С. Астахов, Е. Д. Мурзина // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире : материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов, Казань, 18–19 марта 2021 года. –

Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – С. 1777-1779.

4. Исследование выделенных из естественных природных сред микроорганизмов, являющихся, предположительно, «разрушителями» полимеров / П. С. Астахов, Г. Р. Хажиева, А. В. Бушева, Е. Д. Мурзина // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Материалы VI Всероссийской конференции, Кемерово, 29–30 ноября 2022 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2022. – С. 613.1-613.4.

5. Ghosh S.K., Pal S., Ray S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. // Environmental Science and Pollution Research. - 2013. - №20(7). - С. 4339-4355.

6. А.К. Мазитова, И.Н. Вихарева, А.Р. Маскова и др. Исследование влияния добавок на биодegradацию ПВХ-материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. - 2020. - №12 (2). - С. 94–99.

7. Исследование альтернативного способа утилизации пластиковых отходов с применением микроорганизмов / С. М. Кузнецова, Е. В. Вруцкая, Ю. С. Евдокимова [и др.] // Экологические проблемы промышленных городов : Сборник научных трудов 11-ой Международной научно-практической конференции, Саратов, 26–28 апреля 2023 года. – Саратов: ООО "Амирит", 2023. – С. 36-39.

УДК

Калашников П.П.

Разработка питательной среды на основе плодово-ягодного сырья для получения функциональных напитков

Калашников Пётр Павлович, студент 2 курса магистратуры группы МЭ-22 факультета биотехнологии и промышленной экологии; wowthisispeter@gmail.com .

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В статье рассмотрены способы получения сред для культивации бактерий рода *Lactobacillus* с целью получения функциональных напитков. Сравнили рост чистых культур р. *Lactobacillus* на питательных средах, содержащих в качестве основного субстрата пюре черной смородины и малины. В качестве источника белка использовался изолят соевого белка и фруктозы в качестве дополнительного углевода. Установлено, что плодово-ягодные субстраты при добавлении в них белкового источника и фруктозы подходят для культивирования лактобактерий. После 18-часовой ферментации количество клеток лактобактерий превысило уровень 10^7 КОЕ/мл и не падало ниже данного значения в течение 28 дней. Образцы функциональных напитков были исследованы органолептически.*

Ключевые слова: биотехнология, функциональные напитки, пищевое сырьё, переработка биомассы.

Development of a nutrient medium based on fruit and berry raw materials for the production of functional beverages

Kalashnikov P.P.¹, Karetkin B.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses methods for obtaining media for the cultivation of *Lactobacillus* bacteria in order to produce functional beverages. The growth of *Lactobacillus* cultures on nutrient media containing black currant and raspberry puree as a basic substrate was compared. Soy protein isolate was used as a protein source and sucrose was applied as additional carbohydrate. It has been established that these fruit and berry substrates, when a protein source and fructose were added, are suitable for the cultivation of lactobacilli. Media with the addition of oatmeal were also tested. After 18 hours of fermentation, the number of lactobacilli cells exceeded the level of not less than 10^7 CFU/ml and did not reduce below this value for 28 days. Organoleptic properties of functional beverages were examined.*

Keywords: biotechnology, functional drinks, food raw materials, biomass processing.

Введение

На сегодняшний день доказано, что от состояния кишечника зависит здоровье многих систем организма, и новые исследования лишь подтверждают этот факт. Еще в 19 веке Нобелевский лауреат И.И. Мечников установил, что микроорганизмы желудочно-кишечного тракта способны ингибировать рост холерного вибриона [1]. Дисбактериоз может способствовать развитию ожирения и сахарного диабета, связан с риском развития артериальной гипертензии, снижает сопротивляемость кишечника к патогенным микроорганизмам, приводит к снижению усвояемости витаминов [2, 3, 4].

Наибольшая микробная обсемененность ЖКТ наблюдается в тонком кишечнике. Типичными представителями микрофлоры этого региона являются лактобактерии [5]. Это грамположительные, неспорообразующие палочки, факультативно или строго анаэробные. Представители рода *Lactobacillus* обладают высокой адгезией к слизистым оболочкам, что способствует

образованию поверхностного защитного биослоя ЖКТ [6].

Доставить бактерии в пищеварительный тракт возможно с помощью функциональных напитков. Согласно современному определению, функциональные продукты – это промышленно произведенные или натуральные пищевые продукты, которые при регулярном употреблении в рамках разнообразного рациона на эффективных уровнях оказывают потенциально положительное воздействие на здоровье помимо основного питания [7]. Данные продукты оказывают пользу здоровью, но при этом не являются лекарствами. Функциональные напитки набирают популярность во всем мире, поскольку это доступный способ улучшить здоровье [8]. Ряд исследований и патентов демонстрируют возможность культивирования лактобактерий на плодовоовощном сырье. Уже были получены экспериментальные функциональные напитки на основе *L. casei*, ферментированных на смеси фруктово-овощных соков [9], бифидо- и лактобактерий, ферментированных на апельсиновом соке [10]. Перспективно выглядят напитки на основе

топинамбура, который обладает большой питательной ценностью и хорошо метаболизируется бактериями толстого кишечника [11].

Тем не менее, из-за невысокого содержания белка во фруктах и, тем более, в ягодах получение подобных продуктов может быть затруднено [12]. Улучшить характеристики исходного сырья возможно путем внесения в него дополнительного источника белка. Другой причиной для этого шага является недостаточное потребление белка населением до нормы в 0,8 г/кг массы тела, рекомендованной ВОЗ [13, 14, 15].

Таким образом, целью работы являлось изучение возможности культивирования пробиотических лактобацилл на плодово-ягодном сырье с добавлением изолята соевого белка.

Экспериментальная часть

В качестве микробных объектов исследований использовали штаммы бактерий *L. plantarum* B-7583 и *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* B-11948, полученные из Национального биоресурсного центра Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» (ВКПМ, Москва, Россия).

Для получения инокулята штамм лактобактерий культивировали в стандартной среде MRS в течение 18 часов при 37 °С.

В качестве растительного сырья для функциональных напитков на основе лактобактерий использовали пюре черной смородины (*Ribes nigrum*) и малины (*Rubus idaeus*). Изолят соевого протеина растворяли в дистиллированной воде из расчета 1:50 по массе и вносился в ягодное пюре из расчета 1:1 по объему. В качестве дополнительного источника сахаров и для улучшения вкусовых качеств была добавлена фруктоза из расчета 1:24 по весу смеси для смородины и 1:40 для малины. Также в образцы была добавлена овсяная мука из расчета 1:40 по массе для улучшения аромата. Получившиеся среды были оттитрованы концентрированным раствором пищевой соды до pH 6,0. Стерилизацию производили при 115 °С 30 минут. Культивирование осуществляли в течение 18 часов при 37°С. Всего было приготовлено 4 образца на основании малины и смородины.

Подсчет клеток производился с помощью метода Коха. Численность лактобацилл превышала 10⁷ КОЕ/мл и не опускалась ниже данной величины по прошествии 28 суток в напитках на основе малины и смородины, ферментированных *L. plantarum*, и на основе смородины с *L. bulgaricus*. Рост *L. bulgaricus* на среде на основе малины отсутствовал.

Для оценки органолептических свойств проводили дегустацию каждого образца и опрос 12 участников. В результате были получены значения основных органолептических показателей, представленные на диаграммах (рис. 1).

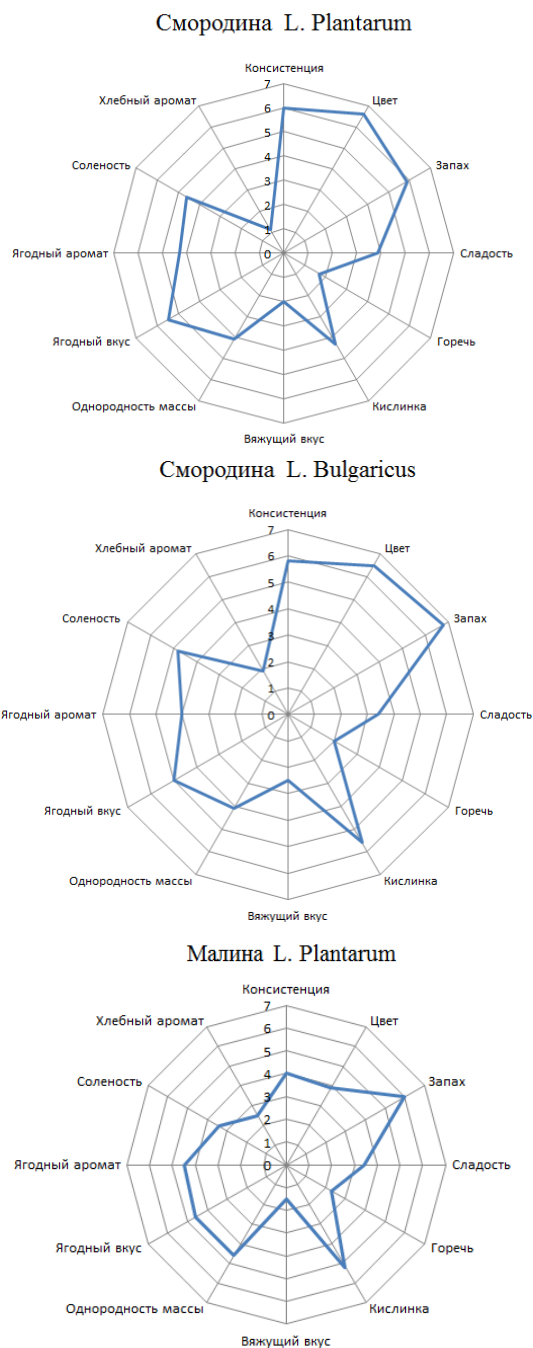


Рис. 1 – Органолептические показатели напитков на основе смородины и малины, ферментированных *L. Plantarum*, и смородины, ферментированного *L. bulgaricus*

Таким образом, можно сделать вывод о том, что полученные образцы помимо соответствия установленным нормам по содержанию жизнеспособных лактобацилл обладают достаточно приятным цветом и запахом, средне выраженным ягодным вкусом и ароматом, однако недостаточно сладкие по мнению дегустаторов. Также не был отмечен хлебный вкус и аромат, следовательно добавление овсяной муки не даёт преимуществ. Дальнейшая работа по данной теме предполагает улучшение органолептических показателей, а также тестирование новых культур лактобактерий, источников белков и ягодного сырья.

Список литературы

1. Королук А. М. От "простокваши Мечникова" к современным пробиотическим продуктам функционального питания // Вестник Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. ИИ Мечникова. – 2008. – №. 3. – С. 146-151.
2. Борисов Л.Б. Медицинская микробиология, вирусология, иммунология: Учебник. М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2005. 736 с
3. Яблокова Е.А. , Горелов А.В. Пробиотики: современный инструмент в руках клинициста // Педиатрия. Приложение к журналу Consilium Medicum. 2018. №4.
4. Каледина М.В. , Федосова А.Н. , Байдина И.А. Антипатогенная активность национальных кисломолочных напитков // Пищевая промышленность. 2019. №10.
5. Борисов Л.Б. Медицинская микробиология, вирусология, иммунология: Учебник. М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2005. 736 с
6. Лихачева А.Ю., Бондаренко В.М. Современное состояние вопроса о номенклатуре и таксономии бактерий рода *Lactobacillus* // «Пробиотики и пробиотические продукты в профилактике и лечении наиболее распространенных заболеваний человека» Москва, 21—23 апреля 1999 г. — М., 1999. — С. 30—31.
7. Granato D, Nunes DS, Barba FJ. 2017. An integrated strategy between food chemistry, biology, nutrition, pharmacology, and statistics in the development of functional foods: a proposal. Trends Food Sci. Technol. 62:13–22
8. Токаев Э.С., Баженова Е.Н. Обзор современного рынка функциональных напитков // Пиво и напитки. 2007. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obzor-sovremennogo-rynka-funktsionalnyh-napitkov> (дата обращения: 06.05.2024).
9. CN108936167A
10. RU2508745C1
11. V E Plotnikova et al 2020. Jerusalem artichoke tubers for producing vegetable probiotic functional beverages with lactic acid bacteria. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 548 082075
12. Conference paper: Third International Scientific Symposium "Agrosym 2012", Jahorina, Bosnia and Herzegovina, 15-17 November, 2012. Book of Proceedings, 2012, 154-160 ref. 23
- Conference title: Third International Scientific Symposium "Agrosym 2012", Jahorina, Bosnia and Herzegovina, 15-17 November, 2012. Book of Proceedings.
- Authors: Z. Marjanovic-Balaban, S. Grujic, M. Jasic, D. Vujadinovic
13. World Health Organization. Protein and amino acid requirements in human nutrition: Report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation. Geneva:WHO Press; 2007. Report 935.
14. D.S.M. ten Haaf, M.F. de Regt, M. Visser, B.J.M. Witteman, J.H.M. de Vries, T.M.H. Eijsvogels, Maria T.E. Hopman. Insufficient Protein Intake is Highly Prevalent among Physically Active Elderly. The Journal of nutrition, health and aging. Volume 22, Issue 9, 2018. Pages 1112-1114
15. https://www.rospotrebnadzor.ru/about/info/news/news_details.php?ELEMENT_ID=12067

УДК 615.074:543.3

Кашипова Э.Р., Кузнецов И.О., Иванцова Н.А.

Применение спектрофотометрических методов количественного определения сульфадимезина при его окислении озоном

Кашипова Элизара Рафисовна – студентка 1 курса магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; ekashipova@inbox.ru

Кузнецов Илья Олегович – аспирант 1 курса кафедры физической химии

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, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрены спектрофотометрические методы, в частности с использованием фотоколориметра и спектрофотометра, количественного определения сульфадимезина при его окислении озоном. Были получены спектры поглощения растворов сульфадимезина и построены соответствующие калибровочные зависимости, на основании которых была выявлена применимость данных методов. С использованием данных методов были определены концентрации растворов сульфадимезина до и после окисления озоном. Обнаружено, что процесс озонирования влияет на спектры поглощения растворов сульфадимезина.

Ключевые слова: сульфадимезин, сульфадимидин, новые загрязнители, спектрофотометрический метод, озонирование

Application of spectrophotometric methods for quantitative determination of sulfadimidine during its oxidation by ozone

Kashipova E.R., Kuznecov I.O., Ivantsova N.A.

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

The article discusses spectrophotometric methods, particularly using a photoelectric colorimeter and a spectrophotometer, for the quantitative determination of sulfadimidine during its oxidation by ozone. Absorption spectra of sulfadimidine solutions were obtained, and corresponding calibration dependencies were constructed, based on which the applicability of these methods was identified. Using these methods, the concentrations of sulfadimidine solutions before and after ozone oxidation were determined. It was found that the ozone oxidation process affects the absorption spectra of sulfadimidine solutions.

Key words: sulfadimidine, emerging contaminants, spectrophotometric method, ozone oxidation

Введение

В окружающей среде, в частности в воде, относительно недавно был выявлен новый тип веществ, называемый «новые загрязнители» (emerging contaminants) [1]. Данные загрязняющие вещества ранее не отслеживались, однако в настоящее время их широкое распространение и негативное воздействие на окружающую среду и потенциальный вред на здоровье человека вызывают большую озабоченность [1,2]. К новым загрязняющим веществам относят, в частности, антибиотики, анальгетики, липидные регуляторы, стероиды, противовоспалительные средства, а также метаболиты и продукты их трансформации [3]. Например, было обнаружено, что противомикробное средство сульфадимидин (сульфадимезин) не только приводит к резистентности бактерий, но и влияет на цикл азота в окружающей среде, замедляя процессы восстановления нитратов, что является причиной эвтрофикации водоемов вследствие накопления азота [4]. Обнаружение и определение таких веществ дает возможность отслеживать и контролировать их присутствие в воде, что в свою очередь позволяет оценивать их влияние на экосистемы и приводит к разработке мер по охране и защите окружающей среды [2].

Экспериментальная часть

Основной целью работы является исследование применения спектрофотометрических методов количественного определения сульфадимезина при его окислении озоном, в частности метода цветной реакции с использованием фотоколориметра (КФК-3М) и метода с использованием спектрофотометра в ультрафиолетовой области.

Объектом исследования служит лекарственный препарат сульфадимезин производства ОАО "Ирбитский Химфармзавод" следующего состава: активное вещество - сульфадимидин 500 мг, вспомогательные вещества - крахмал картофельный, тальк, стеариновая кислота, полисорбат 80.

Для приготовления основного стандартного раствора сульфадимезина концентрацией 800 мг/л навеску перетертой таблетки 0,04 г растворяли в 50 мл воды с помощью магнитной мешалки 15 минут.

При определении сульфадимезина методом цветной реакции построение калибровочной зависимости проводили следующим образом: в колориметрические пробирки с водным раствором сульфадимезина соответствующих концентраций прибавляли по 2 мл соляной кислоты (1Н), 2 мл нитрита натрия (1%), 2 мл хромотроповой кислоты (0,3%); перемешивали и определяли оптическую плотность полученных растворов при длинах волн

500, 520 и 540 нм, толщине кювет – $l=1$ см. Полученные калибровочные графики представлены на рисунке 1.

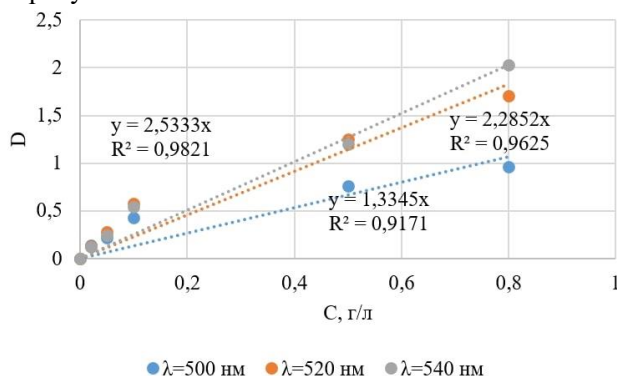


Рис.1 Калибровочная зависимость оптической плотности растворов от концентрации сульфадимезина в них при использовании метода цветной реакции при длине волны 500, 520 и 540 нм

Из представленной калибровочной зависимости видно, что наибольший коэффициент достоверности аппроксимации достигается для результатов измерений, полученных при длине волны 540 нм. Далее по ходу работы определение сульфадимезина будет проводится при данной длине волны.

При применении спектрофотометра в ультрафиолетовой области перед построением калибровочной зависимости снимали спектры приготовленных растворов сульфадимезина соответствующих концентраций в интервале длин волн от 200 до 320 нм относительно оптической плотности. На рисунке 2 представлены полученные спектры для растворов с концентрацией анализируемого вещества 20, 30 и 50 мг/л соответственно.

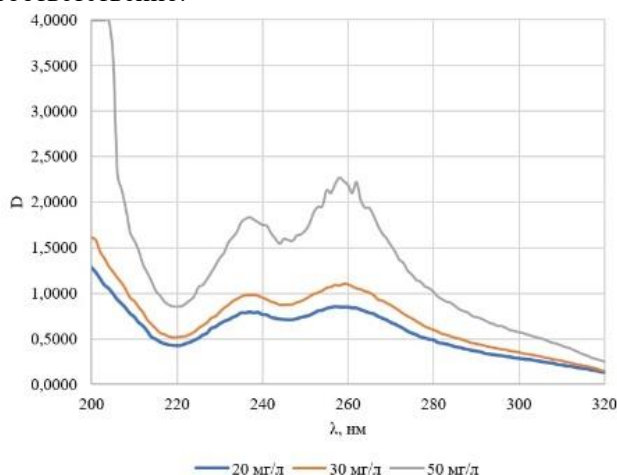


Рис.2 Спектры поглощения растворов сульфадимезина с концентрациями 20, 30 и 50 мг/л в диапазоне длин волн от 200 до 320 нм

Полученные спектры показывают, что максимумы поглощения для растворов сульфадимезина достигаются при длине волны около 238 и 259 нм. Далее после определения максимумов поглощения для растворов анализируемого вещества

относительно них строили калибровочные графики, изображенные на рисунке 3.

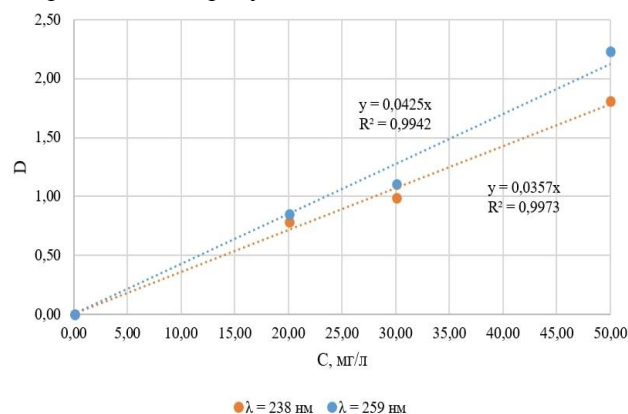


Рис.3 Калибровочная зависимость оптической плотности растворов от концентрации сульфадимезина в них при использовании спектрофотометра при длинах волн 238 и 259 нм

Из полученных графиков на рисунках 1 и 3 видно, что для калибровочных зависимостей достигаются высокие значения коэффициентов достоверности аппроксимации, что свидетельствует об их соответствии по показателю линейности в соответствии с общей фармакопейной статьей ОФС.1.1.0012.

Окисление озном водных растворов сульфадимезина проводили на экспериментальной установке XR-ZJ1GT мощностью 10 Вт. Производительность установки – 1000 мг/ч. Напряжение сети 220 В (частота 50 Гц). Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2,5 мг O_3 на 1 л воздуха в минуту. Объем пробы составлял 50 мл. Далее измеряли оптическую плотность исходных растворов и прошедших окисление растворов анализируемого вещества методом цветной реакции при длине волны 540 нм и спектрофотометрическим методом при длинах волн 238 и 259 нм. Полученные значения степени окисления сульфадимезина при использовании соответствующих методов его количественного определения представлены на рисунке 4.

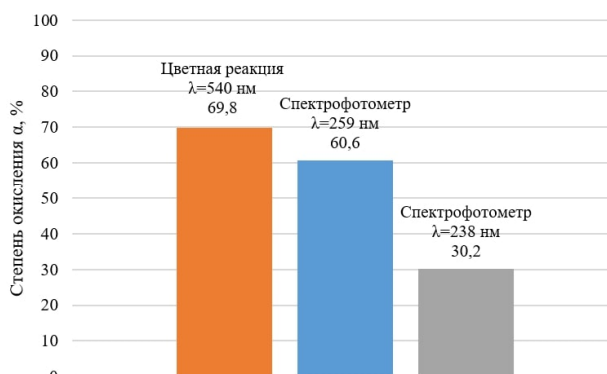


Рис.4 Полученные степени окисления сульфадимезина при его определении методом цветной реакции и с использованием спектрофотометра при длинах волн 238 и 259 нм

Из диаграммы видно, что результаты, полученные с применением спектрофотометра при длинах волн 259 и 238 нм значительно разнятся. При этом результаты при длине волны 259 нм и использовании метода цветной реакции различаются не настолько сильно. В последнем случае достигается наибольшая степень окисления. Кроме того, был снят спектр до и после процесса окисления растворов сульфадимезина и дистиллированной воды, используемой для приготовления соответствующих растворов (рисунок 5).

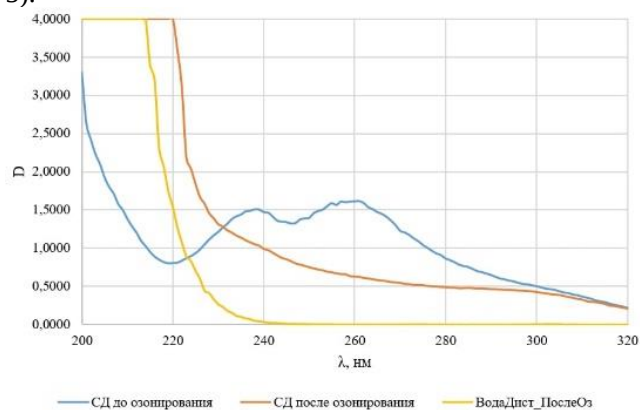


Рис. 5 Спектр поглощения растворов сульфадимезина до и после озонирования, дистиллированной воды после озонирования

Полученные спектры поглощения свидетельствуют о том, что процесс окисления озонном влияет на показания спектрофотометра. Вероятно, это обусловлено образованием продуктов разложения озона в воде, побочными продуктами окисления сульфадимезина и примесей [5].

Заключение

В данной работе было проведено исследование применение спектрофотометрических методов количественного определения сульфадимезина при его окислении озонном. На основе вышеперечисленного можно прийти к заключению, что спектрофотометрические методы возможно применять для определения сульфадимезина в водных растворах. Однако процесс окисления озонном влияет на спектры поглощения растворов при использовании спектрофотометра, в случае с обнаружением влияния на показания фотоколориметра необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

1. Bao L. J. et al. Global trends of research on emerging contaminants in the environment and humans: a literature assimilation //Environmental science and pollution research. – 2015. – Т. 22. – С. 1635-1643.
2. Khan S. et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research //Environmental Research. – 2022. – Т. 207. – С. 112609.
3. Iván Lozano et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes //Science of The Total Environment. – 2022. – Т. 827. – С. 154348
4. Wang M. et al. Evaluating the net effect of sulfadimidine on nitrogen removal in an aquatic microcosm environment //Environmental pollution. – 2019. – Т. 248. – С. 1010-1019.
5. Ершов Б. Г., Морозов П. А. Кинетика разложения озона в воде, влияние pH и температуры //Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №. 8. – С. 1457-1462.

УДК 502.35

Кудряшова И.Д., Тихонова И.О.

Оценка выбросов парниковых газов при реализации системы обращения с ТКО в Кемеровской области

Кудряшова Ирина Дмитриевна – студентка 1 курса магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; irina.kudir@gmail.com

Тихонова Ирина Олеговна – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В работе рассматривается текущее состояние системы обращения с ТКО в северной части Кемеровской области, а также планируемое. Представлены расчеты выбросов парниковых газов, связанных с транспортировкой и утилизацией ТКО. Сделан вывод, что существующая схема обращения с ТКО не соответствует приоритетным задачам Федерального проекта «Экономика замкнутого цикла».

Обнаружено, что текущая система обращения с ТКО не способствует снижению выбросов парниковых газов, а также препятствует достижению целей в области устойчивого развития. Представленные в работе расчеты и выводы подчеркивают необходимость внесения изменений в планируемую систему обращения с ТКО для постепенного выполнения приоритетных задач федеральной стратегии.

Ключевые слова: ТКО, обращение с отходами, парниковые газы.

Assessment of greenhouse gas emissions during the implementation of the MSW management system in the Kemerovo region

Kudryashova I.D., Tikhonova I.O.

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

The paper examines the current state of the MSW management system in the northern part of the Kemerovo region, as well as the planned one. Calculations of greenhouse gas emissions associated with the transportation and disposal of MSW are presented. It is concluded that the existing MSW management scheme does not meet the priority objectives of the Federal project «Circular Economy».

Current MSW management system does not reduce greenhouse gas emissions and also hinders the achievement of sustainable development goals. The calculations and conclusions presented in the work emphasize the need to make changes to the planned MSW management system for the gradual implementation of the priority tasks of the federal strategy.

Key words: MSW, waste management, greenhouse gases.

Введение

Российская Федерация ратифицировала Парижское соглашение, обязываясь учитывать свои выбросы парниковых газов (ПГ) и содействовать их сокращению [1]. В соответствии с указом Президента России от 04.11.2020 № 666, необходимо снизить выбросы ПГ и предотвратить их образование [2].

Антропогенное воздействие на окружающую среду с каждым годом усиливается. Согласно обобщающему докладу 6 оценочного отчета Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (МГЭИК) деятельность человечества уже привела к изменению климата [3]. Одной из причин изменения климата является сфера обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО), на каждой из стадий которой может происходить выделение ПГ.

Правительство Российской Федерации утвердило Стратегию развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года, которая предусматривает не только сокращение объемов ТКО, но и переработку материально-сырьевых ресурсов и повторное использование всех полезных фракций отходов [4].

Оценка выбросов ПГ при обращении с ТКО в Кемеровской области направлена на разработку эффективных стратегий управления отходами, сокращение выбросов, в т.ч. ПГ, и снижение негативного воздействия на окружающую среду. В рамках оценки выбросов ПГ проводится анализ текущих методов обращения с отходами с целью выявления основных источников выбросов и определения их влияния на окружающую среду. Оценка осуществляется через анализ существующей и планируемой системы обращения с ТКО и определение их эффективности в контексте сокращения выбросов ПГ и минимизации количества размещаемых отходов на полигоне.

Практическая часть

Объектом настоящего исследования является система обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО) в Кемеровской области на период с 2023 по 2030 годы. В контексте данного региона наблюдается неравномерное распределение источников образования ТКО, обусловленное особенностями рельефа и хозяйственной деятельности, присущими различным районам. Согласно текущей системе обращения с ТКО деятельность осуществляют два региональных экологических оператора по зонам «Север» и «Юг».

Для каждой зоны система обращения с ТКО имеет ряд особенностей. Рассмотрение конкретной зоны позволяет более детально изучить особенности её функционирования и выявить недоработки, требующие оптимизации процессов управления отходами. В ходе исследования была рассмотрена только зона «Север».

Поскольку выбросы ПГ зависят от состава отходов, то вначале был оценен морфологический состав отходов [5], характерный для Кемеровской области. Исследование морфологического состава отходов в Кемеровской области выявило, что пищевые отходы составляют почти половину общего объема (45%), что существенно влияет на объемы выбросов ПГ. Учитывая, что бумага и картон занимают почти треть отходов (29%), а полимерные материалы — более десятой части (13%), становится очевидной необходимость использования эффективных методов переработки данных видов отходов. На текущий момент, большая часть отходов (около 90%) не подвергается сортировке и отправляется на свалку, что приводит к невозможности их повторного использования и увеличению экологической нагрузки. Открытые данные показывают, что лишь половина стекла и меньше половины полимеров подлежат вторичной переработке в зоне «Север» Кемеровской области, что указывает на потенциал для улучшения системы утилизации отходов в регионе.

На сегодняшний день весь объём ТКО транспортируют на полигон без предварительной сортировки, что приводит к неэффективному обращению с отходами. Расчёты, проведенные по методике [6], показали, что удельные выбросы парниковых газов коррелируются с типом и вместительностью мусоровоза, а также с расстоянием транспортировки отходов. Результаты расчетов указывают на то, что наибольшие выбросы ПГ прогнозируются при использовании мусоровозов с наименьшей грузоподъемностью (2,6 т), что обусловлено более частыми рейсами из-за меньшего объема перевозимых отходов. Проведенный анализ выбросов ПГ от размещенных на полигоне ТКО показал, что при изменении морфологического состава отходов путём проведения сортировки возможно снижение выбросов с 1,4 до 0,95 т CO₂-экв/т ТКО. Это подчеркивает значимость внедрения системы сортировки отходов и повышения эффективности их транспортировки. Таким образом, оптимизация логистики ТКО и внедрение современных методов переработки могут существенно снизить выбросы ПГ.

Для постепенной реализации Федерального проекта «Экономика замкнутого цикла», доля использования вторичных ресурсов и сырья должна быть увеличена до 32 % к 2030 году [7]. Это предполагает значительное увеличение доли переработки отходов и их преобразование в ценные материалы, что способствует сокращению объемов захоронения и увеличению использования вторичных ресурсов. Однако, согласно текущим прогнозам [5], Кемеровская область к 2027-2030 годам планирует достичь показателя по утилизации отходов в 26%, что

является недостаточным для выполнения задач, установленных проектом. Это подчеркивает необходимость развития мероприятий по повышению эффективности системы обращения с отходами, включая развитие инфраструктуры для сбора и переработки вторичного сырья. Только комплексный подход позволит достичь целей проекта и обеспечить устойчивое развитие региона в соответствии с принципами экономики замкнутого цикла.

В связи с отсутствием на данный момент мусоросортировочного комплекса в зоне «Север» Кемеровской области, планируется увеличение площадей захоронения на полигоне Кемеровского муниципального округа с 19 до 52 га. Это решение является временным, обеспечивает краткосрочное решение проблемы переполнения существующих мест захоронения, но не устраняет коренную проблему неэффективной системы обращения с отходами. Такой подход противоречит современным требованиям устойчивого обращения с отходами, которые предполагают минимизацию захоронения отходов и повышение доли их переработки и повторного использования.

Причиной смешанного сбора отходов в зоне «Север» Кемеровской области, в том числе, является отсутствие мусоросортировочного комплекса, что приводит к неэффективности в управлении ТКО. Планируемый ввод в эксплуатацию в 2025 году [5] производственно-технический комплекс (ПТК) по обработке и обезвреживанию ТКО станет первым и единственным объектом такого рода для указанной зоны, что должно способствовать улучшению ситуации. Целевые показатели, разработанные, в связи с этим, предусматривают значительное увеличение доли ТКО, направленных на обработку и сортировку, до 95% к 2027 году, что является важным шагом в сторону устойчивого управления отходами. Доля ТКО, направленных на обезвреживание, возрастёт до 40%. Доля, направленных на утилизацию отходов (после сортировки ТКО), с 2027 г. возрастет до 25%. Однако, доля, направленных на захоронение ТКО, по-прежнему, останется очень высокой и составит 75%. Это указывает на необходимость дальнейшего развития инфраструктуры для переработки и использования вторичных ресурсов, чтобы достичь более амбициозных целей по сокращению объемов захоронения. А также необходимость пересмотра планируемых целевых показателей региона в соответствии с требованиями современного законодательства.

Многие существующие полигоны, которые эксплуатировались включительно до 2023 г., не подходят под требования современного законодательства, поэтому их эксплуатация прекращается, и они подлежат рекультивации. Из-за этого планируется изменение системы обращения с ТКО в Кемеровской области. Прогнозируемое увеличение расстояния транспортировки ТКО, которое может возрасти с 60 до 260 км, приведет к росту удельных выбросов ПГ [8], усугубляя проблему климатических изменений. Увеличение плеча

перевозки ТКО неизбежно повлечет за собой рост операционных затрат и выбросов ПГ, что делает необходимым поиск альтернативных решений для минимизации экологического воздействия.

После ввода в эксплуатацию ПТК изменится система обращения с ТКО в зоне «Север» Кемеровской области (рис. 1).

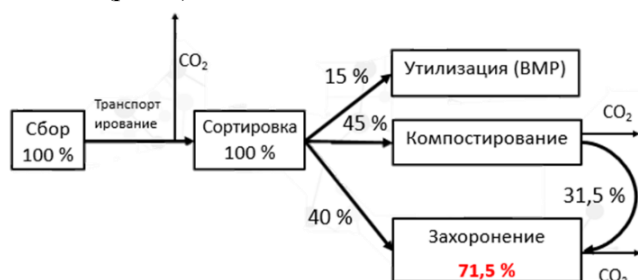


Рис. 1. Планируема схема по обращению с ТКО в зоне «Север» Кемеровской области.

Представленная схема по обращению с ТКО в зоне «Север» Кемеровской области после введения в эксплуатацию производственно-технического комплекса (ПТК) по обработке ТКО в зоне «Север» Кемеровской области, к сожалению, не приведет к кардинальным изменениям в системе обращения с отходами. Согласно данным Материалов ОВОС, размещенных в открытом доступе, переход от преимущественно метода утилизации путём захоронения ТКО к более продвинутым методам обработки не произойдёт. Также как и не произойдёт существенного снижения экологической нагрузки на регион, так как по-прежнему большую часть отходов планируется размещать на полигоне (около 70%). Ожидалось, что изменения в системе обращения с отходами должны привести к уменьшению объемов захоронения отходов. Действительно уменьшения доли захоронения произошло со 100% до 70%, поскольку повысится доля их переработки и вторичного использования, что является ключевым аспектом в реализации принципов экономики замкнутого цикла, но на утилизацию будут поступать только 15% вторичных материальных ресурсов (ВМР) из 46% возможных (согласно морфологическому составу) и 32%, которые регламентируются Федеральным проектом «Экономика замкнутого цикла». Улучшение системы обращения с ТКО также предполагает оптимизацию логистических процессов, что потенциально должно сократить расстояние транспортировки отходов и связанные с этим выбросы ПГ, способствуя достижению экологических стандартов и устойчивому развитию региона, но в рассматриваемом регионе расстояние транспортирования в планируемом будущем увеличится, также как и возрастут удельные выбросы ПГ. А также часть отходов (70%) после «компостирования» планируют размещать на полигоне.

Заключение

В ходе проделанной работы были получены данные, позволяющие говорить о несоответствии территориальной схемы Кемеровской области

целевым показателям, отраженным в национальном проекте «Экология» и Федеральном проекте «Экономика замкнутого цикла». Целевые показатели по обезвреживанию, обработке (сортировке), утилизации и захоронению ТКО (26 %) в Кемеровской области не соответствуют целям Федерального проекта Экономика замкнутого цикла (32%). Впервые посчитаны удельные выбросы ПГ при транспортировании ТКО в зоне «Север» Кемеровской области на текущее и на проектируемое состояние (2025 г.). Впервые посчитаны удельные выбросы ПГ при захоронении ТКО на текущее состояние.

Результаты исследования могут послужить основой для разработки новых эффективных механизмов обращения с отходами, направленных на уменьшение негативного воздействия на окружающую среду и достижение устойчивого развития региона.

Список литературы

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 21.09.2019 № 1228 «О принятии Парижского соглашения»;
2. Указ Президента Российской Федерации «О сокращении выбросов парниковых газов» от 04.11.2020 № 666 // Официальный интернет-портал правовой информации. - 2020 г. - Ст. 0001202011040008;
3. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) // AR6 synthesis report: Climate change 2023. URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/> (дата обращения: 19.12.2023);
4. Распоряжение Правительства РФ «Об утверждении стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» от 29.10.2021 № 3052-р // Официальный интернет-портал правовой информации. - 2021 г. - Ст. 0001202111010022;
5. Постановление Правительства Кемеровской области – Кузбасса «Территориальная схема обращения с отходами производства и потребления, в том числе с твердыми коммунальными отходами, Кемеровской области – Кузбасса» от 19.10.2022 № 696 // Министерство природных ресурсов и экологии Кузбасса. – 2022 г.;
6. Приказ Минприроды России от 27.11.2019 № 804 «Об утверждении методики определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от передвижных источников для проведения сводных расчетов загрязнения атмосферного воздуха» (Зарегистрировано в Минюсте России 24.12.2019 № 56957);
7. Федеральный проект «Экономика замкнутого цикла» // Единая цифровая база экономики замкнутого цикла URL: <https://geo.ru/ezc> (дата обращения: 19.12.2023);
8. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК. Подготовлено Программой МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов. Т. 5 Отходы. под ред. Игглестон Х.С., Буэндиа Л., Мива К., Нгара Т. и Танабе К.. ИГЕС, Япония, 2006.

УДК 628.34

Кузнецова Е.А., Нистратов А.В.

Схема очистки фенолформальдегидных сточных вод

Кузнецова Елена Андреевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

*В статье приведены результаты озонирования и аэрации сточных вод производства минеральной ваты, содержащих фенол и формальдегид. На основе полученных параметров составлена оптимальная схема очистки.**Ключевые слова: сточные воды, фенол, формальдегид, озонирование, аэрация***Phenol-formaldehyde wastewater treatment scheme**Kuznetsova E.A.¹, Nistratov A.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article presents the results of ozonation and aeration of wastewater from mineral wool production containing phenol and formaldehyde. Based on the parameters obtained, the optimal cleaning scheme was composed.**Keywords: wastewater, phenol, formaldehyde, ozonation, aeration***Введение**

Фенол и формальдегид относятся к веществам второго класса опасности (высокоопасные). Они обладают аллергенным, мутагенным, канцерогенным действием. Промышленные сточные воды, содержащие данные вещества, подлежат особому контролю, поэтому предприятиям необходимо проводить очистку образующихся сточных вод [1].

Эффективным способом удаления органических соединений из воды является озонирование. При озонировании фенолсодержащих сточных вод образуются дикарбоновые и щавелевая кислоты, диоксид углерода и вода [2].

Озонирование более полно протекает в щелочной среде (рН=11). Чем выше величина рН среды, тем больше степень окисляемости поллютантов озонном. Оптимальное значение рН для окисления фенолов концентрацией менее 50 мг/л равно 11,4 [2].

Озон может быть применен для глубокой очистки слабо концентрированных сточных вод, содержащих биологически трудно окисляемые вещества. Процесс озонирования осуществляют в реакционных ваннах или контактных аппаратах, в которых вода смешивается с озонируемым воздухом или кислородом различными диспергирующими устройствами. Стоит учитывать энергоёмкость процесса озонирования: для производства 1 кг озона требуется 15 кВт·ч электроэнергии. Расход электроэнергии на 1 кг окисленного фенола составляет 50-100 кВт·ч в чистом водном растворе [3]. Необходимо также обеспечить деструкцию остаточного озона на выходе из установки.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на модели сточной воды производства минеральной ваты, содержащей 6 мг/л фенола и 112 мг/л формальдегида, 950 мг/л NH_4^+ , до 2 г/л волокон при рН=10-11. Волокна предварительно отделяли кратковременным отстаиванием. Для количественного определения содержания фенола в пробе использовали фотометрический метод с образованием окрашенного

соединения с 4-аминоантипирином в присутствии персульфата аммония [4]. Для количественного определения формальдегида – фотометрический метод с образованием окрашенного соединения с фенилгидразином в присутствии гексацианоферрата (III) калия.

Исследования по окислительной деструкции сточной воды объёмом 500 мл проводили на лабораторной озонирующей установке AZ-1G-G мощностью 10 Вт, представленной на рис. 1. Производительность установки – 1000 мг/ч O_3 при расходе озono-воздушной смеси 1,3 л/мин. Время озонирования варьировали от 5 до 60 мин.

Уравнения реакций окисления фенола и формальдегида:

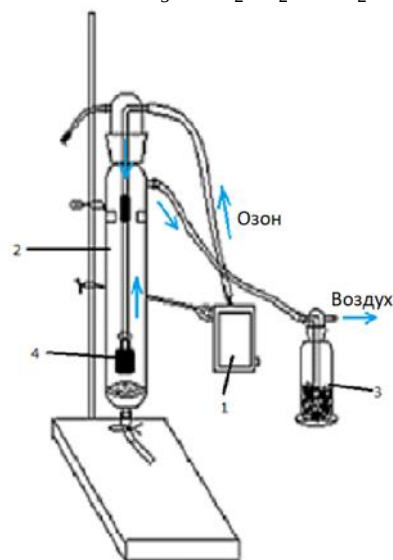
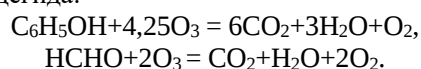


Рисунок 4. Схема лабораторной установки озонирования: 1 – генератор озона или аэратор, 2 – контактный сосуд, 3 – деструктор остаточного озона, 4 – пористая пластина; стрелками показаны потоки воздуха и озона

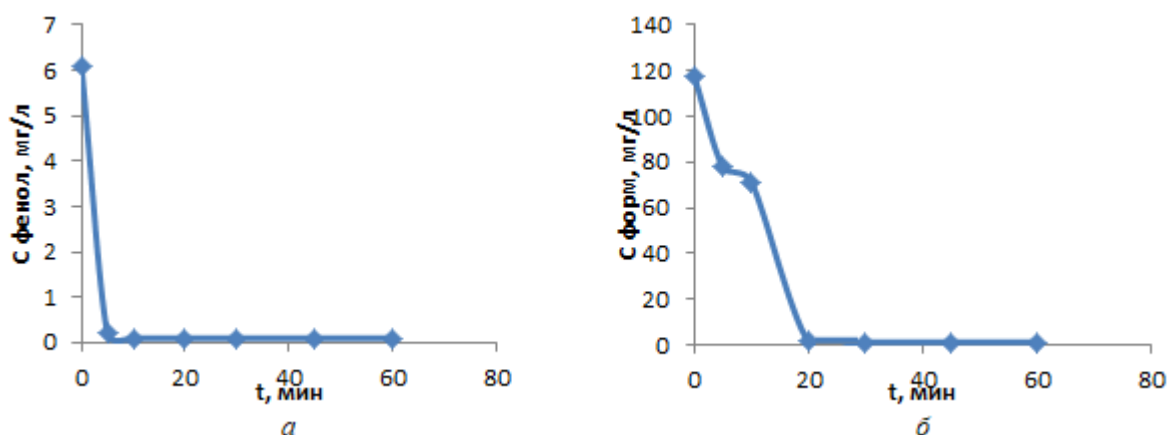


Рисунок 5.

Кинетика озонирования: а – фенола, б - формальдегида

На рис. 2 представлена кинетика озонирования изучаемых примесей в установке с объёмом очищаемой воды 0,5 л при удельной подаче озона 2 г/(л·ч).

Эффективность очистки данной сточной воды от фенола достигла 99,9% при времени озонирования 10 мин, далее оставаясь неизменной. За 20 мин

эффективность очистки той же воды от формальдегида составила 98,8 %. Для понимания механизма окисления формальдегида график его озонирования проанализировали согласно моделям химической реакции нулевого, первого и второго порядка (табл. 1).

Таблица 1

Уравнения кинетических кривых для 0, 1 и 2 порядков реакции
(R^2 – коэффициент достоверности аппроксимации)

Порядок реакции	0	1	2
Уравнения кинетики озонирования	$C = 97 - 0,966t$ $R^2 = 0,654$	$\ln C = 4,57 - 0,03t$ $R^2 = 0,772$	$\frac{1}{C} = 0,0002t + 0,010$ $R^2 = 0,830$

Исходя из полученных уравнений и коэффициента R^2 , можно сделать вывод, что реакция озонирования формальдегида идет преимущественно по второму порядку. Константа скорости реакции $k = 0,0002$ л/(мг·мин).

Формальдегид – летучее вещество, вместо окисления озоном он может отдуваться из сточной воды. Для проверки данного механизма проведен аналогичный эксперимент с аэрацией воды воздухом в указанных выше условиях. Полученные результаты отражены на рис. 3.

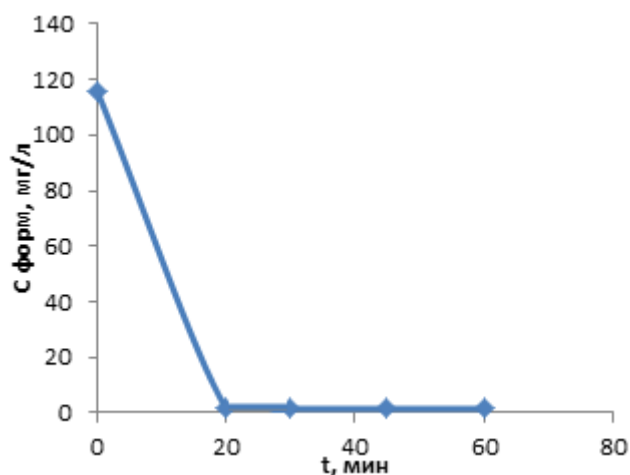


Рисунок 3. Кинетика отдувки формальдегида

Степень очистки воды от формальдегида при аэрации в течение 20 мин составляет 98,6 %. Сопоставляя полученные значения концентраций формальдегида при озонировании и при аэрации, можно сделать вывод, что основным механизмом удаления его из воды является отдувка.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде объектов хозяйственно-питьевого водопользования составляет 0,001 мг/л. Конечная концентрация фенола в сточной воде после озонирования – менее 0,1 мг/л, что однако превышает ПДК. Для очистки в аэротенках допускается концентрация фенола до 950 мг/л. ПДК формальдегида в воде равна 0,05 мг/л, а конечная концентрация после озонирования и отдувки составляет 1,64 мг/л. Максимальная концентрация формальдегида, не влияющая на очистку сточных вод на биофильтрах, составляет 300 мг/л, а для адаптированных микроорганизмов в аэротенках – 1000 мг/л. Таким образом, концентрации загрязнений в очищенной воде соответствуют допустимым значениям для биоочистки.

Поскольку формальдегид отдувается, необходима дополнительная очистка отработанного воздуха после контакта с водой, которую можно провести с помощью активных углей. Для улавливания формальдегида из газового потока на нём поставлен фильтр с активным углем АГ-3 массой 49,4 г. При

помощи газоанализатора «Колион-1» измерены концентрации углеводородов в пересчете на бензол без угольного фильтра и после него, показавшие степень очистки более 86 % в течение опыта.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных видно, что для очистки сточной воды производства минеральной ваты от фенола и формальдегида следует использовать комбинацию методов озонирования (20 минут) и аэрации (20 минут). Озонирование обеспечивает практически полную очистку от фенола, а аэрация уменьшает концентрацию формальдегида почти в 100 раз. После очистки воду следует отправить на микробиологические очистные сооружения.

Список литературы

1. Чурина А.А., Иванцова Н.А. Озонирование водных растворов двухатомных фенолов // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т.36. №12. С. 181-183.
2. Танеева А.В. Озонирование как способ очистки сточных вод от фенолов // Поволжский научный вестник. 2017. №2. С. 67-73.
3. Очистка сточных вод и удаление фенолов / [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kaufmanntec.ru/publics/20/> (дата обращения 27.05.2024).
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.

УДК 579.64

Кускова А.В., Аралова П.К., Морозова Е.А., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

Фитостимулирующие свойства *Trichoderma viride* при использовании в составе органоминерального удобренияКускова Алиса Владимировна¹, студент бакалавриата 2021 года кафедры биотехнологии; alisakuskova@gmail.com;Аралова Полина Константиновна¹, студент бакалавриата 2020 года кафедры биотехнологии;Морозова Екатерина Андреевна¹, магистрант кафедры биотехнологии;Журавлева Александра Сергеевна¹, аспирант кафедры биотехнологии;Шагаев Антон Александрович¹, заведующий лабораторией кафедры биотехнологии.Марквичёв Николай Семёнович¹, к.т.н., доцент, доцент кафедры биотехнологии;¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Героев Панфиловцев, дом 20.*В проведенном исследовании было изучено влияние внесения Trichoderma viride F2001 в органоминеральные удобрения на их фитостимулирующие свойства по отношению к озимой пшенице. Установлено, что внесение Trichoderma viride в органоминеральные удобрения снижает их фитотоксический эффект по отношению к озимой пшенице. Также рассмотрели и сравнили физико-химические свойства органоминеральных удобрений различной степени переработки.**Ключевые слова:* Trichoderma viride, органоминеральные удобрения, фитотоксический эффект, озимая пшеница.**Phytostimulating properties of *Trichoderma viride* when used in organomineral fertilizer**

Kuskova A.A., Aralova P.K., Morozova E.A., Zhuravleva A.S., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

*The study examined the effect of adding Trichoderma viride F2001 to organomineral fertilizers on their phytostimulating properties in relation to winter wheat. It has been established that the addition of Trichoderma viride to organomineral fertilizers reduces their phytotoxic effect on winter wheat. We also examined and compared the physicochemical properties of organomineral fertilizers of varying degrees of processing.**Keywords:* Trichoderma viride, organomineral fertilizers, phytotoxic effect, winter wheat.**Введение**

Озимая пшеница - одна из важнейших сельскохозяйственных культур, обладающая высокой продуктивностью. Для обеспечения высокой и стабильной урожайности необходимо использовать современные методы и технологии обогащения почвы минеральными веществами [1]. Применение отходов жизнедеятельности животных является перспективным методом для улучшения состояния почвы. Например, птичий помет является отличным высокоэффективным сырьевым компонентом с высоким содержанием органических веществ (глутаминовая кислота), а также таких элементов как азот, фосфор, калий и кальций [2]. Однако длительное использование птичьего помета может отрицательно влиять на ростовые характеристики выращиваемых культур и окружающую среду [3].

Подстилочный помет при хранении в куче (в анаэробных условиях) сильно разогревается, что сопровождается большими потерями азота, достигающими 30-60% от общего объема за 1-2 месяца хранения. Для повышения эффективности, а также снижения концентрации семян сорняков и обеззараживания птичьего помета из рекомендации следует, что помет лучше компостировать с торфом. Во время изготовления компоста, происходит биотермический процесс, в результате которого семена сорняков теряют жизнеспособность и погибают патогенные микроорганизмы, а также

удобрение становится более биологически активным, помимо этого торф снижает потерю азота [4,5].

Возможно использование помёта различной стадии обработки в качестве органоминеральных удобрений. Нативные отходы птицеводства можно разделить на два вида, в зависимости от способа выращивания птиц: необработанный помёт – в случае выращивания птиц в клетках, или необработанный помёт в смеси с целлюлозными отходами – в случае выгула птиц на соломенной подстилке. Также помёт без подстилки можно обработать, например, высушить и/или гранулировать, что повышает его сохранность.

В сельском хозяйстве активно применяют род грибов-аскомицетов *Trichoderma*, которые относятся к семейству гипокрейнных (*Hypocreaceae*) и являются эффективным агентом биологического контроля, а также сапрофитным организмом.

Грибы рода *Trichoderma* обладают ростостимулирующими и адаптогенными свойствами для растений за счет своей способности развивать с ними симбиотические отношения, а также являются антагонистом по отношению к ряду патогенных грибов родов *Fusarium*, *Phytophthora*, *Alternaria*, *Phythium*, *Botrytis*, *Phoma*, подавляя их развитие [6,7]. Также споры гриба в конидиальной стадии выделяют высокотоксичные антибиотики (глиотоксин, виридин, алалицин и др.), которые оказывают защитное действие более чем от 40 возбудителей болезней, в том числе и от корневых гнилей [8].

Целью данного исследования является определение физико-химических характеристик и микробиологического состава органоминеральных удобрений на основе отходов птицеводства различной стадии обработки; а также определение фитотоксического эффекта органоминеральных удобрений после внесения в них *Trichoderma viride* F2001, оценка сохранности внесённого микроорганизма на протяжении 3 недель.

Экспериментальная часть

Объектами исследования является штамм *Trichoderma viride* F2001, взятый из коллекции кафедры биотехнологии РХТУ им. Менделеева, семена озимой пшеницы (*Triticum proaseae*) и органоминеральные удобрения (далее - ОМУ) на основе куриного помета разной степени переработки: до переработки (далее- ОМУ 1), до переработки с целлюлозными отходами (далее – ОМУ 2), после переработки, а именно – подвергшиеся гранулированию (далее – ОМУ 3).

Первой задачей исследования являлось определить физико-химические показатели (а именно – pH и концентрацию растворимого азота) и микробиологический состав ОМУ.

Для определения физико-химических характеристик готовили раствор каждого ОМУ в дистиллированной воде (1:5 об/об соответственно). Концентрацию аммонийного азота определяли, используя реактив Несслера, приготовленный в соответствии с ГОСТ 26107-84 [9], предварительно оценив pH водной вытяжки каждого образца согласно ГОСТ 8.134-98 [10]. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства ОМУ

Наименование объекта	pH	Концентрация ионов NH_4^+ , г/л
ОМУ 1	8,3	0,43
ОМУ 2	8,9	0,28
ОМУ 3	8,1	0,31

Во всех вариантах ОМУ pH превышает оптимальные условия роста пшеницы. Однако стоит отметить, что такое удобрение, богатое азотом, можно применять в

смеси с торфом, pH которого 5,3, а содержание ионов NH_4^+ – 0,08 г/л, что позволит обогатить субстрат минеральными веществами и нивелировать щёлочность удобрения.

Для оценки микробиологических характеристик навеску в 1 г исследуемых ОМУ вносили в 100 мл физиологического раствора, после чего перемешивали на протяжении 30 мин (180 об/мин). Микробиологический состав полученных суспензий оценивали с помощью метода последовательных разведений (метод Коха) [11], для чего были использованы следующие микробиологические агаризованные среды: Чапек с антибиотиком, L-агар с нистатином, Эшби. Полученные данные представлены в таблице 2.

Исходя полученных данных видно, что каждое ОМУ содержит в себе различный набор микроорганизмов: в ОМУ после переработки концентрации микроорганизмов ниже, а до переработки – выше. При этом исследуемые образцы содержат нитчатые грибы и дрожжи, и предполагается, что заражение ими удобрений произошло на этапах хранения и транспортировки, так как наличие подобных микроорганизмов в организме кур могло привести к заболеваниям или смерти. Также примечательны достаточно высокие концентрации бактерий (концентрация грамположительных везде в среднем на порядок выше, чем грамотрицательных) и наличие *Bacillus spp.*, для развития которых высокий уровень pH благоприятен.

Второй задачей данной работы являлось исследование влияния обработки органоминеральных удобрений агентом биологического контроля *Trichoderma viride* F2001 на их фитостимулирующие характеристики, а также оценка сохранности внесённого микроорганизма в ОМУ.

Для этого культуральную жидкость *Trichoderma viride* F2001 (концентрация 10^5 КОЕ/мл) вносили в каждое из исследуемых ОМУ в соотношении КЖ:ОМУ 1:200 соответственно и хранили при 20°C в закрытом от солнца месте. На протяжении хранения производили отбор проб для оценки ФЭ смеси и определения в ней концентрации *Trichoderma viride* F2001.

Таблица 2. Результаты микробиологического анализа ОМУ

Обнаруженные микроорганизмы	Концентрация микроорганизмов в КОЕ/г		
	ОМУ 1	ОМУ 2	ОМУ 3
<i>Alternaria sp.</i>	100	-	Менее 100
<i>Aspergillus sp.</i>	100	300	-
Дрожжи	$6,6 \cdot 10^5$	10^4	-
<i>Monocillium sp.</i>	-	$4,9 \cdot 10^5$	-
<i>Absidia sp.</i>	-	100	-
<i>Scopulariopsis sp.</i>	200	-	-
<i>Geotrichum sp.</i>	100	-	-
<i>Bacillus spp.</i>	$2 \cdot 10^4$	-	200
Актиномицеты	10^4	900	-
Бактерии грамположительные	$8 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^8$	$6,5 \cdot 10^5$
Бактерии грамотрицательные	10^6	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^4$

Для оценки фитотоксического эффекта исследуемых ОМУ в качестве тест-культуры использовали озимую пшеницу. Ростовые характеристики пшеницы измеряли в соответствии с ГОСТ 12038-84 [12] на рулонах, но также наносили на увлажнённую фильтровальную бумагу размером 25х60 см слой смеси торфа с исследуемыми удобрениями толщиной 1 см. Смесь готовили в объёмном соотношении торф:ОМУ 50:1 соответственно.

Фитотоксический эффект (далее ФЭ) оценивали по формуле [13]:

$$\text{ФЭ} = \frac{M_k - M_{оп}}{M_k} * 100\%, \text{ где}$$

M_k – средняя масса проростка контрольного образца, г;
 $M_{оп}$ – средняя масса проростка опытного образца, г
 В случае, если показатель фитотоксичности превышает 15%, то образец считается токсичным для растений, если показатель ниже -15%, то образец обладает фитостимулирующими свойствами. В случае, если ФЭ попадает в интервал между -15% до 15%, то эффект образца нейтрален.

Используя данный метод, сравнивали ФЭ смесей ОМУ без внесения микроорганизма и смесь ОМУ с *Trichoderma viride* F2001 в начале и в конце эксперимента (0 и 21 сутки). В качестве контроля использовали торф без внесения ОМУ.

Результаты

Результаты экспериментов по изменению фитотоксического эффекта ОМУ различной степени переработки с внесением и без *Trichoderma viride* F2001 и по сохранению в них микроорганизма представлены в табл.3-5.

По данным табл. 3 видно, что ОМУ 1 с течением времени приобретает фитотоксические свойства, которые не нивелируются после внесения *Trichoderma viride*, при этом концентрация микроорганизма снижается на два порядка к концу эксперимента.

В табл. 4 показано, что при хранении ОМУ 2 его фитотоксический эффект изменился незначительно, однако внесение *Trichoderma viride* способствовало полному нивелированию фитотоксичности ОМУ, снижая его на 12%. При этом концентрация *Trichoderma viride* в смеси с подстилкой снижается всего на один порядок к концу эксперимента.

Таблица 3. Значения ФЭ ОМУ 1 с внесением и без внесения *T. viride*, и изменение концентрации *T. viride* в смеси на протяжении 21 суток.

Вариант	ЭП ¹ , %	В ² , %	СДК ³ , мм	СДП ⁴ , мм	СМП ⁵ , г	ФЭ, %	Конц-я <i>T. viride</i> , КОЕ/г
Торф (контроль)	100%	100%	103,9	94,4	0,239	-	-
Торф+ ОМУ1 (0 сут.)	100%	100%	101,6	102,9	0,232	2,9	-
Торф+ ОМУ 1 (21 сут.)	96%	97%	67,4	79,2	0,188	21,3	-
Торф+ ОМУ 1+ <i>T.viride</i> (0 сут.)	100%	100%	47,5	92,1	0,204	14,64	1000
Торф+ОМУ1+ <i>T.viride</i> (21 сут.)	97%	98%	72,3	83,9	0,191	20,1	10

¹ энергия прорастания семян

² всхожесть семян

³ средняя длина корневой системы растения

⁴ средняя длина побега растения

⁵ средняя масса проростка

Таблица 4. Значения ФЭ ОМУ 2 с внесением и без внесения *T. viride*, и изменение концентрации *T. viride* в смеси на протяжении 21 суток.

Вариант	ЭП, %	В, %	СДК, мм	СДП, мм	СМП, г	ФЭ, %	Конц-я <i>T. viride</i> , КОЕ/г
Торф (контроль)	100%	100%	103,9	94,4	0,239	-	-
Торф+ ОМУ 2 (0 сут.)	100%	100%	80,6	92,9	0,191	20,1	-
Торф+ОМУ 2 (21 сут.)	98%	99%	60,2	94,1	0,201	15,8	-
Торф+ОМУ 2+ <i>T.viride</i> (0 сут.)	100%	100%	33,4	93,3	0,211	11,7	5000
Торф+ ОМУ 2+ <i>T.viride</i> (21 сут.)	99%	99%	82,7	95,2	0,240	-0,42	100

Таблица 5. Значения ФЭ ОМУ 3 с внесением и без внесения *T. viride*, и изменение концентрации *T. viride* в смеси на протяжении 21 суток.

Вариант	ЭП, %	В, %	СДК, мм	СДП, мм	СМП, г	ФЭ, %	Конц-я <i>T. viride</i> , КОЕ/г
Торф (контроль)	100%	100%	103,9	94,4	0,239	-	-
Торф+ ОМУ 3 (0 сут.)	100%	100%	28,8	76,7	0,156	34,7	-
Торф+ ОМУ 3 (21 сут.)	98%	98%	38,7	76,3	0,170	28,6	-
Торф+ ОМУ 3+ <i>T.viride</i> (0 сут.)	100%	100%	46,9	75,8	0,213	10,87	3000
Торф+ ОМУ 3+ <i>T. viride</i> (21 сут.)	98%	99%	56,0	85,4	0,207	13,2	100

Из табл. 5 видно, что значение фитотоксического эффекта ОМУ 3 в варианте без внесения *T. viride* имеет достаточно высокие значения, при этом спустя 21 сутки ФЭ снизился незначительно (на 6,1%). Однако в варианте с обработкой микроорганизмом негативный эффект ОМУ 3 по отношению к пшенице снизился на 23,8% уже на 0 сутки, при этом эффект сохраняется на протяжении трёх недель. Также на 21 день микроорганизм был обнаружен в смеси, что свидетельствует о его сохранности.

Из представленных выше данных следует, что не обработанные *Trichoderma viride* исследуемые ОМУ фитотоксичны либо нейтральны по отношению к озимой пшенице. Однако, после внесения *Trichoderma viride* в удобрения, фитотоксичный эффект ОМУ 2 и ОМУ 3 значительно снизился, благодаря чему можно сделать вывод о том, что данный микроорганизм улучшает качество ОМУ. Также именно в этих вариантах ОМУ спустя 21 день хранения сохранилась *Trichoderma viride*, а в ОМУ 1, возможно из-за незавершённого процесса брожения или иных факторов, сохранилась в следовых количествах.

Заключение

Органоминеральные удобрения на основе отходов птицеводства являются богатым источником минеральных и органических веществ для растений, в том числе однодольных, например, пшеницы. Внесение их в почву может способствовать повышению урожайности выращиваемых культур. Однако на стадии прорастания семян, когда растение использует питательные вещества эндоспермия, подобные органоминеральные удобрения могут оказывать негативный эффект на проростки. Так, ходе данного исследования было показано, что органоминеральные удобрения различной степени переработки обладают фитотоксическими свойствами. Однако внесение агентов биологического контроля, защищающих растение от подобных стрессов и способствующих их росту, может снизить подобное влияние ОМУ на проросток. Действительно, в данной работе было доказано, что внесение культуральной жидкости *Trichoderma viride* F2001 способствует снижению фитотоксического эффекта органоминеральных удобрений, в особенности в случае нативных ОМУ с целлюлозными отходами и переработанных ОМУ. При этом важным наблюдением является то, что ФЭ ОМУ снижается именно в тех вариантах, где *Trichoderma viride* сохраняется на протяжении 21 суток хранения в смеси, что также является косвенным доказательством положительного влияния живого агента биологического контроля на ростовые характеристики пшеницы. Можно сказать, что

сохранение *Trichoderma viride* в смеси коррелировала со снижением фитотоксичности ОМУ.

Список литературы

1. Жученко А. А. Ресурсный потенциал производства зерна в России (теория и практика). М.: Агрорус, 2004. 1109 с.
2. Персикова Т. Ф., Царёва М. В. Оценка соотношения куриного помета и торфа для приготовления курино-торфяных компостов. Вестник Белорусской Государственной сельскохозяйственной академии №3 2019. -50 с.
3. Дабахов, М. В. Агротехногенное воздействие на почвы крупного птицеводческого хозяйства / М. В. Дабахов, С. И. Титов // Плодородие. – 2001. – №3. – С. 35–45
4. Справочник агрохимика / В. В. Лапа, Н. И. Смян, И. Р. Вильдфлуш, Т. Ф. Персикова [и др.]; под ред. В. В. Лапа. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 386 с.
5. Седых, В. А. Перспективы создания органических удобрений с заданными свойствами на основе птичьего помета (обзор) / В. А. Седых, П. Ю. Карнаш // Плодородие. – 2010. – № 6. – С. 14–15.
6. Торф в сельском хозяйстве Нечернозёмной зоны: справочник / В. И. Ефимов, И. Н. Донских, Л. М. Кузнецов [и др.]; сост. В. Е. Ефимов. – Л.:Агропромиздат, Ленингр. отделение, 1987. – 308 с.
7. Strakowska J., Błaszczuk L., Chełkowski J. The significance of cellulolytic enzymes produced by *Trichoderma* in opportunistic lifestyle of this fungus // Journal of Basic Microbiology. 2014. Vol. 54, no. S1. P. S2–S13. <https://doi.org/10.1002/jobm.201300821>
8. Al-Ani L.K.T., Singh H.B., Keswani C., Reddy M.S., Sansinenea E., García-Estrada C. Bioactive secondary metabolites of *Trichoderma* spp. for efficient management of phytopathogens // Secondary metabolites of plant growth promoting rhizomicroorganisms. Singapore: Springer, 2019. P. 125–143. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5862-3_7.
9. Ямалиева А.М., Апаева Н.Н. Применение биопрепаратов при возделывании яровой пшеницы // Вестник Марийского государственного университета. Серия: Сельскохозяйственные науки. Экономические науки. 2019. Т. 5. N 4. С. 432–439. <https://doi.org/10.30914/2411-9687-2019-5-4-432-439>.
10. ГОСТ 8.134-98. Шкала pH водных растворов. 1998. -3с
11. ГОСТ 26107-84. Почвы. Метод определения общего азота. 1984. -6 с
12. Нетрусова А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии: учеб. пособие. - М.: Академия, 2005. - 608 с
13. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести (с Изменениями N 1, 2)

УДК 6.60.660

Лукин А.С., Баурин Д.В., Вассерман Л.А.

Влияние прорастания на морфологию гранул и термодинамические свойства крахмала семян горохаЛукин Артём Сергеевич – студент; lukatema.sadkun53@gmail.com.

Баурин Дмитрий Витальевич – к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Вассерман Любовь Александровна – с. н. с лаборатории физико-химической модификации биополимеров;

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,

Россия, Москва, 119334, ул. Косыгина, дом 4.

*В статье показано изменение гранулометрического состава и термодинамических параметров плавления гранул крахмала, выделенных из семян гороха *Pisum sativum* сорта Спартак, пророщенных в контролируемых условиях в течение различных интервалов времени. Установлено, что с увеличением времени прорастания семян выход крахмала снижается на 2-3 %, а содержание в нем амилозы возрастает на 2,8 %. Увеличивается доля крупных гранул, вероятно, за счет их слипания. Температура плавления кристаллических ламелей гранул крахмала не зависит от времени прорастания семян, а энтальпия плавления изменяется немонотонно.*

Ключевые слова: крахмал, горох, прорастание, морфология гранул, термодинамические параметры плавления.

Effect of germination on the granules morphology and the thermodynamic properties of pea starchLukin A.S.¹, Baurin D.V.¹, Vasserman L.A.²¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The article describes changes in the granulometric composition and thermodynamic parameters of melting of starch granules isolated from the Spartak variety *Pisum sativum* pea seeds, germinated under controlled conditions during various time intervals. It was found that with an increase in seed germination time, starch yield decreases by 2-3%, and its amylose content increases by 3%. Starch granules enlarge, probably due to their fusion. The melting point of crystalline lamellae of starch granules does not depend on the germination time, whereas the enthalpy of melting changes nonmonotonically.*

Key words: starch, pea, germination, granule morphology, thermodynamic melting parameters.

Введение

Горох является одной из наиболее распространённых агрокультур в мире [1]. Семена гороха богаты содержанием крахмала, белка и масел, поэтому могут использоваться в различных медицинских и профилактических целях [2]. Процесс прорастания предложен для повышения био- и техно-функциональных свойств выделяемых из семян запасных белков (глобулинов). Прорастание семян вызывает изменение в биохимическом составе, питательных качествах и сенсорных характеристиках зернобобовых и зерновых культур, увеличивая их пищевую ценность [3]. Прорастание семян – это процесс, при котором эндогенные ферменты (протеазы и амилазы) активируются и высвобождаются. В результате их действия изменяется структура белков и крахмала, соответственно, повышается усвояемость продуктов, экстрагируемых из пророщенных семян [4]. Учитывая, что горох является важной агрокультурой и проращивание является одним из эффективных способов повышения его пищевой ценности, цель данной работы состояла в исследовании изменения структурных характеристик и термодинамических параметров плавления гранул крахмала гороха, выделенного из семян в зависимости от времени проращивания.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали горох сорта Спартак (2022 г.) из коллекции ФГБНУ Федеральный научный центр зернобобовых и крупяных культур, г. Орел. 180 г семян гороха после промывки деионизированной водой замачивали в 360 мл 0,07% раствора гипохлорита натрия на 30 минут для предотвращения бактериального заражения. Затем семена снова промывали деионизированной водой и оставляли для набухания в течение 2 часов в 540 мл воды. После отделения воды отбирали равные порции семян (30г) и помещали их на влажную ткань в отдельные чашки Петри. Сверху семена также были покрыты влажной тканью, которую 1 раз в сутки увлажняли, добавляя по 30 мл воды. Чашки устанавливали в разные эксикаторы над насыщенным раствором NaCl, обеспечивающим постоянную влажность. Эксикаторы устанавливали в термостат при температуре 25 °С. Прорастание семян происходило в темноте в течение 5 суток. За ноль принимали образец, полученный в день приготовления серии образцов с разным сроком прорастания: 0, 1, 2, 3, 4 и 5. Из пророщенных семян гороха выделяли крахмал по методике, описанной в работе [5]. Определяли выход крахмала и содержание в нем амилозы по ГОСТ ISO 6647-1, как функцию времени проращивания.

Морфологию гранул исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LMU производства компании Tescan (Чехия) при комнатной температуре в условиях высокого вакуума с ускоряющим напряжением 500 В. Пробоподготовка заключалась в растворении 50 мг крахмала в 3 мл раствора 2,2 М HCl на водяной бане при 38 °С. Пробирку с пробой выдерживали в течение 12 часов при перемешивании. Данная процедура очищает поверхность гранул, чтобы структуры оболочки стали видны. После 12 часов раствор охлаждали 20 мл дистиллированной воды и центрифугировали. Гранулы крахмала промывали до нейтрального pH и подвергали сушке при температуре 25 °С. Гранулометрические параметры определяли с помощью программы Almati Studio (версия 3.4).

Термодинамические параметры плавления гранул крахмалов определяли методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. на микрокалориметре ДАСМ-4 (Пушино, Россия) в температурном интервале 20-120 °С при скорости нагрева 2°/мин и давлении 2,5 МПа. Рабочую ячейку заполняли 0,3 % водной дисперсией крахмала, а ячейку сравнения растворителем. Значение температуры плавления соответствовало положению пика теплоемкости на термограмме. Для определения экспериментальной энтальпии процесса рассчитывали площадь под температурной кривой теплоемкости. Данные по выходу крахмала, выделенному из семян гороха, подвергнутых проращиванию в течение 1-5 суток, и содержанию в нем амилозы (Таблица 1).

Табл. 1. Изменение выхода крахмала и содержания в нем амилозы в зависимости от периода проращивания семян.

Период проращивания, сутки	Выход крахмала, % СВ зерна	Содержание амилозы, %
0	45,2	33,4
2	44,1	34,6
4	42,7	35,7
5	41,9	36,2

Видно, что в процессе прорастания наблюдается понижение выхода крахмала на 3% и увеличение содержания в нем амилозы на 2,8 %, что коррелирует с литературными данными [5]. Можно предположить, что наблюдаемый эффект является следствием деградации аморфной части структуры крахмала под действием эндогенных амилаз в процессе прорастания. Данные, приведенные в литературе, имеют противоречивый характер. Так в работах [6, 7] показано, что в процессе прорастания содержание амилозы в крахмалах гороха и коричневого риса уменьшается, что объясняется ферментативной деградацией амилозы в процессе прорастания. Разные тенденции в изменении содержания амилозы в крахмалах в процессе прорастания может быть связано с отличающимися генотипами растений гороха, и как следствие, с различиями в структуре, а также с условиями прорастания семян.

Получены микрофотографии гранул крахмалов, экстрагированных из семян гороха сорта Спартак, пророщенных за различное время (рис. 1).

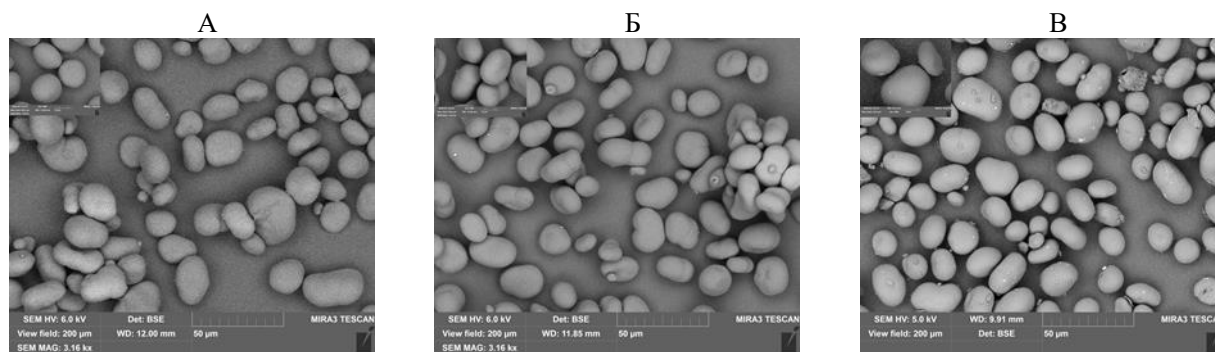


Рис. 1. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии гранул крахмалов гороха, экстрагированных из пророщенных семян в течение различного времени (А – 0 суток, Б – 2 суток, В – 4 суток прорастания).

Из приведенных микрофотографий (рис. 1) видно, что гранулы крахмала из не пророщенных семян гороха в основном характеризуются овальной формой с четкими краями. В крахмалах, экстрагированных из пророщенных семян, гранулы также характеризуются в основном овальной формой, хотя присутствуют и гранулы полимодалной формы. При большем увеличении (данные не приводятся) на поверхности некоторых гранул наблюдаются небольшие ямки, что, вероятно, обусловлено ферментативным гидролизом крахмала под действием эндогенных амилаз,

происходящим в процессе прорастания семян. На рисунке 2 приведены гистограммы, отражающие изменение минимальных, средних и максимальных размеров гранул по таким параметрам, как площадь, периметр и диаметр гранул. Можно заметить, что в процессе прорастания намечается тенденция к увеличению доли гранул большего размера, вероятно, за счет слипания гранул. Эффект такого рода отмечается в литературе. При увеличении времени прорастания гранулы крахмала характеризуются еще более четкими краями. Полученные данные

коррелируют с литературными для крахмалов гороха [6, 8]. Для крахмалов из семян растений других зернобобовых, например, чечевицы и злаковых показано, что в процессе прорастания гранулы крахмалов претерпевают большие разрушения [3, 4, 9].

На рисунке 3 приведены ДСК термограммы плавления водных дисперсий крахмалов,

экстрагированных из пророщенных семян в течение различных интервалов времени. Все ДСК – термограммы являются типичными для плавления крахмалов гороха, на которых отражается один температурный переход, ассоциируемый с плавлением кристаллических ламелей амилопектина [6, 10].

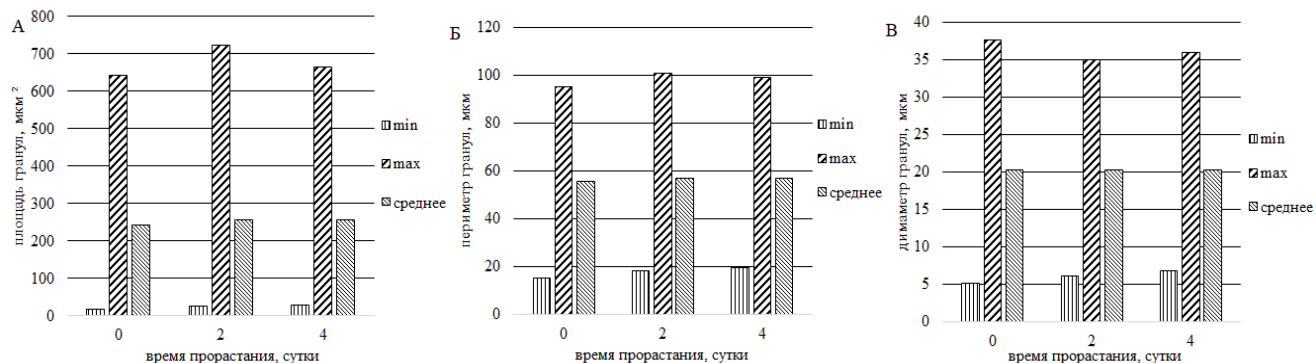


Рис. 2. Гранулометрические параметры (площадь (А), периметр (Б), диаметр (В)) гранул крахмала гороха в процессе прорастания семян.

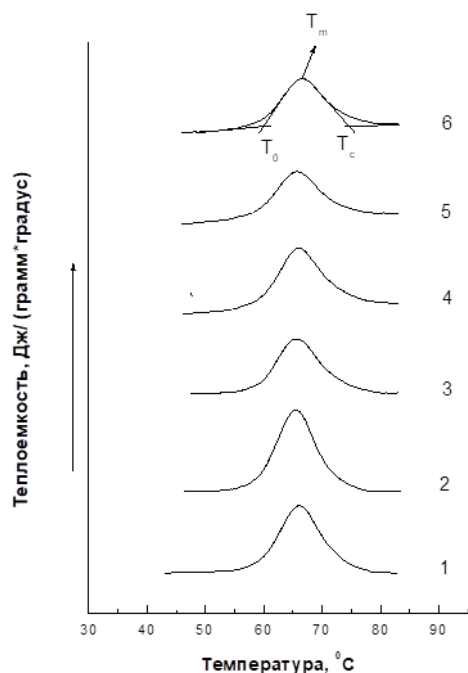


Рис. 3. ДСК – термограммы плавления водных дисперсий крахмалов гороха ($C = 0.1\%$), экстрагированных из пророщенных семян в течение различного времени (1- 0, 2- 1, 3- 2, 4- 3, 5- 4, 6- 5 суток прорастания)

Термодинамические параметры плавления изучаемых крахмалов, определенные из термограмм (Таблица 2). Температуры начала (T_0) и конца (T_c) пика плавления (желатинизации) кристаллических ламелей амилопектина, так же как максимальная температура фазового перехода (T_m) являются показателями совершенства двойных спиралей амилопектина. Разница между температурами начала и конца пика желатинизации (ΔT) свидетельствует о совершенстве кристаллических ламелей. Из приведенных данных видно, что прорастание в

выбранных условиях практически не влияет на температуру плавления кристаллических ламелей амилопектина. До 4-х суток прорастивания значение ΔT практически не меняется, но на 5-е сутки значение ΔT немного возрастает, что свидетельствует об образовании менее совершенной кристаллической структуры, т.е. происходит разупорядочение двойных спиралей амилопектина. Значение энтальпии плавления (ΔH_m) проходит через максимум для крахмала, экстрагированного из семян, пророщенных в течение 1 суток, и затем уменьшается.

Табл. 2. Термодинамические параметры плавления (энтальпия, температура) водных дисперсий крахмалов гороха (0,1 %) в зависимости от времени прорастания семян при комнатной температуре.

Время прорастания, сутки	T_m , °C	$\Delta T = T_c - T_0$	ΔH_m , Дж/грамм
0	66,1	14,9	14,6
1	65,7	14,5	17,3
2	65,8	14,6	12,6
3	65,8	14,7	14,2
4	66,4	14,8	9,7
5	66,4	15,5	10,4

Вероятно, что при увеличении времени прорастивания в результате гидролиза происходит разрушение наименее упорядоченных структур (аморфных ламелей), уменьшается количество двойных спиралей [11, 12]. В литературе имеются различные данные об изменении значений энтальпии плавления крахмалов в процессе прорастания [6, 13]. Вероятно, изменение термодинамических параметров плавления крахмалов в процессе прорастания зависит от генотипа растения, размеров гранул крахмалов, содержания в них амилозы.

Заключение

В процессе прорастания семян гороха *Pisum sativum* сорта Спартак с увеличением времени проращивания в заданных условиях наблюдается: понижение выхода крахмала, повышение содержания в нем амилозы, увеличение доли гранул большего размера в результате их слипания, частичное разрушение аморфной структуры гранул крахмала. Установлено, что с увеличением времени прорастания семян выход крахмала понижается на 2-3%, содержание в нем амилозы возрастает на 2,8%. Гранулы крахмала изменяют поверхность и форму при этом доля гранул большего размера возрастает, вероятно, за счет их слипания. Температура плавления кристаллических ламелл гранул крахмала практически не зависит от времени прорастания семян, тогда как энтальпия плавления изменяется немонотонно: она возрастает в первые сутки прорастания, а затем постепенно уменьшается.

Список литературы

1. Malcolmson L. et al. Aroma and flavour properties of Saskatchewan grown field peas (*Pisum sativum* L.) //Canadian Journal of Plant Science. – 2014. – V. 94. – №. 8. – P. 1419-1426.
2. de Almeida Costa G. E. et al. Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes //Food chemistry. – 2006. – V. 94. – №. 3. – P. 327-330.
3. Fernandez M. L., Berry J. W. The effect of germination on chickpea starch //Starch-Stärke. – 1989. – V. 41. – №. 1. – P. 17-21.
4. Uppal V., Bains K. Effect of germination periods and hydrothermal treatments on in vitro protein and starch digestibility of germinated legumes //Journal of food science and technology. – 2012. – V. 49. – P. 184-191.
5. Андреев Н. Р. и др. Исследование модификации крахмала при проращивании зерна гороха, нута и голозерного ячменя //Достижения науки и техники АПК. – 2020. – V. 34. – №. 12. – P. 90-94.
6. Gao L. et al. Structural and physicochemical properties of pea starch affected by germination treatment //Food Hydrocolloids. – 2022. – V. 124. – P. 107303.
7. Wu F. et al. Germinated brown rice and its role in human health //Critical reviews in food science and nutrition. – 2013. – V. 53. – №. 5. – P. 451-463.
8. Frias J. et al. Effect of germination on physico-chemical properties of lentil starch and its components //LWT-Food Science and Technology. – 1998. – V. 31. – №. 3. – P. 228-236.
9. Li ChunYan L. C. Y. et al. Morphological changes of starch granules during grain filling and seed germination in wheat. – 2012.
10. Kozhevnikov G. O. et al. Changes of thermodynamic and structural properties of wrinkled pea starches (Z-301 and Paramazent varieties) during biosynthesis //Starch-Stärke. – 2001. – V. 53. – №. 5. – P. 201-210.
11. Huang T. T. et al. Effect of repeated heat-moisture treatments on digestibility, physicochemical and structural properties of sweet potato starch //Food Hydrocolloids. – 2016. – V. 54. – P. 202-210.
12. Xing B. et al. Effect of germination treatment on the structural and physicochemical properties of quinoa starch //Food Hydrocolloids. – 2021. – V. 115. – P. 106604.
13. Wang H. et al. Effect of germination temperature on hierarchical structures of starch from brown rice and their relation to pasting properties //International journal of biological macromolecules. – 2020. – V. 147. – P. 965-972.

УДК 628.349.094.3

Любушкин Т.Г., Пономарева Е.А., Иванов А.А., Мостовык П.Р.

Окислительные свойства растворов пероксодисерной кислоты различной температуры в присутствии переходных металловЛюбушкин Тимофей Геннадьевич – аспирант; timlub2000@gmail.com.

Пономарева Елена Александровна – магистрантка 1 курса.

Иванов Антон Александрович – бакалавр 3 курса.

Мостовык Полина Романовна – бакалавр 3 курса.

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В рамках проделанной работы изучен процесс термического и каталитического разложения пероксодисерной кислоты переходными металлами. В качестве наиболее перспективных катализаторов разложения $H_2S_2O_8$ были исследованы соединения железа (II), марганца (II) и никеля (II), проведена термическая деструкция при температурах 25, 40 и 60 °C. Эффективность разложения оценивали по изменению эффективности процесса окислительной деструкции (обесцвечивания) раствора метилового красного. Полученные данные показывают, что максимальная степень деструкции органического красителя достигается при использовании соединений Fe^{2+} и при температуре 60 °C. Степень обесцвечивания превышает 76%, что говорит о перспективности термической и каталитической активации предлагаемого реагента.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, сульфат-радикалы, Advanced Oxidation Processes, катализ, термическое разложение, метиловый красный

Oxidative properties of peroxodisulfuric acid under heating and in the presence of transition metals

Liubushkin T.G., Ponomareva E.A., Ivanov A.A., Mostovik P.R.

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

As part of this work, the process of thermal and catalytic decomposition of peroxodisulfuric acid by transition metals has been studied. Compounds of iron (II), manganese (II) and nickel (II) were studied as the most promising catalysts for the decomposition of $H_2S_2O_8$, and thermal degradation was carried out at temperatures of 25, 40 and 60 °C. The efficiency of decomposition was assessed by the change in the efficiency of the oxidative degradation (discoloration) of the methyl red solution. The obtained data show that the maximum degree of destruction of the organic dye is achieved using Fe^{2+} compounds and at a temperature of 60 °C. The degree of discoloration exceeds 76%, which indicates the prospects for thermal and catalytic activation of the proposed reagent.

Key words: peroxodisulfuric acid, sulfate radicals, Advanced Oxidation Processes, catalysis, thermal decomposition, methyl red

Введение

Загрязнение водных ресурсов является одной из наиболее острых экологических проблем современности. Особые трудности вызывает обработка сточных вод сложного состава, содержащих органические вещества, не поддающихся биологическому окислению. Проблема может быть решена с помощью сильных окислителей и процессов на их основе [1, 2].

К источникам подобных сточных вод относятся текстильные, лакокрасочные, нефтеперерабатывающие и фармацевтические предприятия [3]. Вследствие низкой эффективности биологических, физико-химических и традиционных химических методов сегодня особенно популярны методы АОП (Advanced Oxidation Processes).

Особенность АОП заключается в том, что окислительные агенты представлены химически активными радикалами. В большинстве случаев (процесс Фентона, фотокатализ, озонирование и т.д.) происходит образование гидроксил- или супероксид-радикалов ($\bullet OH$ и $\bullet O_2^-$ соответственно).

Наиболее современные разработки в этой области связаны с АОП, основанными на действии сульфат-

радикалов ($\bullet SO_4^-$). Сульфат-радикалы обладают большим окислительным потенциалом и временем жизни, что значительно увеличивает эффективность процесса очистки [4]. В качестве источников сульфат-радикалов обычно применяется пероксодисерная кислота ($H_2S_2O_8$) или ее соли.

Образование сульфат-радикалов происходит вследствие активации, которая может быть проведена с помощью нагревания, облучения ультрафиолетом, пропусканием электрического тока или другим воздействием. Благодаря простоте и экономичности наиболее перспективными методами активации разложения пероксодисерной кислоты с образованием сульфат-радикалов являются катализ переходными металлами и нагревание.

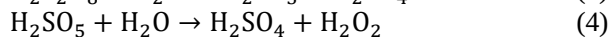
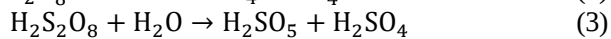
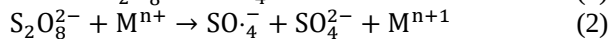
Основной целью работы является исследование процесса термического и каталитического разложения пероксодисерной кислоты и оценка эффективности окислительной деструкции метилового красного.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследования были использованы образцы пероксодисерной кислоты, полученной методом электрохимического окисления серной кислоты на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева.

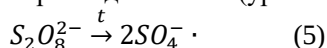
В качестве катализаторов разложения пероксодисерной кислоты были выбраны соединения следующих металлов: железо (II), марганец (II) и никель (II).

Разложение пероксодисерной кислоты включает в себя образование сульфат-радикалов (уравнения 1 и 2) и ускорение процесса гидролиза (уравнения 3 и 4), в ходе которого образуется пероксид водорода [5, 6].



Образование сульфат-радикалов при взаимодействии ионов металлов с пероксодисерной кислотой главным образом объясняется явлением переноса электронов [7].

Так как в большинстве случаев сточные воды описанных выше производств имеют повышенную температуру (35 - 80 °С) исследование процессов разложения и «активации» пероксодисерной кислоты с помощью нагревания становится крайне актуальной задачей. Образование сульфат-радикалов при нагревании пероксодисерной кислоты объясняется разрушением пероксидной связи (уравнение 5) [8].



Для оценки эффективности термического и каталитического разложения проводили обесцвечивание модельного загрязняющего вещества, в качестве которого был выбран краситель метиловый красный. Начальная концентрация красителя составляла 6 мг/л. Доза пероксодисерной кислоты для каждого опыта составляла 2,5 мг окислителя/мг загрязняющего вещества. Для активации $H_2S_2O_8$ проводили нагревание реакционной смеси и добавляли растворы переходных металлов, при этом доза катализаторов составляла 1,67 мг металла/мг загрязняющего вещества.

Степень обесцвечивания определяли спустя 30 минут после добавления реагентов фотометрическим методом (фотометр ЗОМС КФК-3-01).

Результаты и их обсуждение

Результаты обесцвечивания растворов метилового красного с использованием катализатора разложения $H_2S_2O_8$ на основе переходных металлов представлены на диаграмме 1.

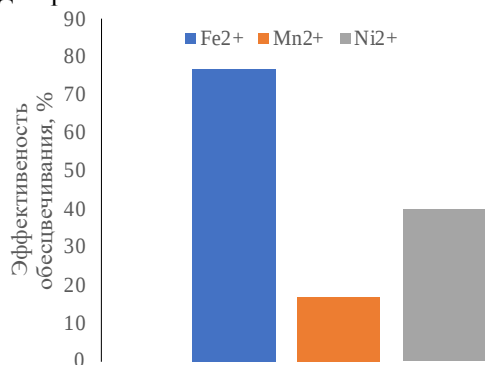
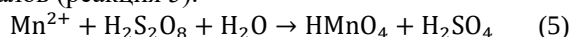


Рисунок 1. Эффективность обесцвечивания метилового красного в присутствии переходных металлов

Из полученных данных видно, что наибольшая степень обесцвечивания модельного поллютанта (76,9%) достигается при использовании в качестве катализатора соединений железа (II).

Данное явление может быть объяснено протеканием Фентон-подобных процессов, в ходе которых образующиеся ионы Fe^{3+} восстанавливаются образующимся пероксидом водорода до Fe^{2+} [9] и повторно вовлекаются в реакции образования сульфат-радикалов.

Также в ходе проведения эксперимента отмечено, что добавка к реакционной смеси соединений марганца (II) снижает эффективность обесцвечивания. Данное явление вероятно объясняется протеканием реакции прямого окисления катионов марганца $H_2S_2O_8$ и не приводящей к образованию сульфат-радикалов (реакция 5).



На втором этапе исследования была проведена оценка термического разложения пероксодисерной кислоты. Результаты представлены на рисунке 2.

Из представленных данных видно, что рост температуры значительно повышает эффективность обесцвечивания, что свидетельствует об увеличении выхода сульфат-радикалов. Наибольшая степень обесцвечивания была достигнута при нагревании реакционной смеси до 60 °С и составила 63,58%. Увеличение эффективности обесцвечивания с ростом температуры объясняется увеличением доступной энергии для разрушения связи О-О.

В ходе эксперимента отмечено, что при повышении температуры свыше 60 °С приводит лишь к незначительному увеличению эффективности обесцвечивания, что говорит об оптимальности этой температуры для термического разложения.

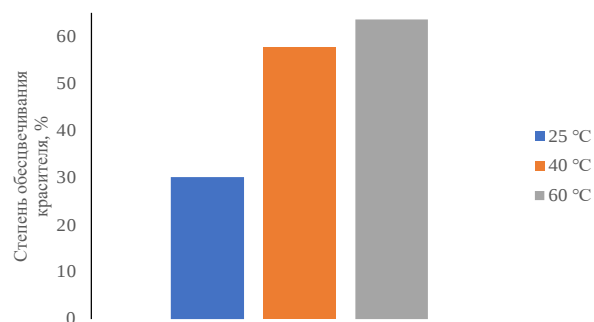


Рисунок 2. Эффективность обесцвечивания метилового красного растворами $H_2S_2O_8$ различной температуры

Выводы

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что каталитическое разложение пероксодисерной кислоты с помощью переходных металлов наиболее эффективно с применением железа (II), при этом процесс разложения становится максимально близким к Фентон-процессу.

Термическое разложение хоть и обладает меньшей эффективностью, может быть более рентабельным для производств, на которых образуются сточные воды с повышенной температурой, близкой к 60 °С.

Эффективность деструкции органических окислителей может быть увеличена с помощью комбинации методов активации (нагревание, катализ, ультрафиолетовое облучение и т.д.)

Высокая степень обесцвечивания модельного поллютанта позволяет выдвинуть предположение о возможности применения пероксодисерной кислоты в качестве реагента для очистки сточных вод, содержащих синтетические красители. В качестве потенциального развития тематики возможно использование соединений титана (III) [10, 11] в качестве катализатора разложения, при этом образующиеся продукты гидролиза соединений титана будут одновременно выполнять роль коагулянта повышая эффективность очистки [12, 13].

Список литературы

1. Sarantseva A. A., Ivantsova N. A., Kuzin E. N. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions //Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – Т. 93. – №. 13. – С. 3454-3459.
2. Schaidler L. A., Rodgers K. M., Rudel R. A. Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems //Environmental science & technology. – 2017. – Т. 51. – №. 13. – С. 7304-7317.
3. Иванцова, Н. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида / Н. А. Иванцова, Е. Н. Кузин, А. А. Чурина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22, № 3. – С. 275-281
4. Kuznetsov, V.V.; Ivantsova, N.A.; Kuzin, E.N.; Pirogov, A.V.; Mezhev, Y.O.; Filatova, E.A.; Averina, Y.M. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine Carboxamide). *Water* 2023, 15, 3370.
5. Chen C., Feng H., Deng Y. Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate //Water research. – 2019. – Т. 153. – С. 100-107.
6. Liu L. et al. Novel applications of perovskite oxide via catalytic peroxymonosulfate advanced oxidation in aqueous systems for trace L-cysteine detection //Journal of colloid and interface science. – 2019. – Т. 545. – С. 311-316.
7. Dong C. et al. Evolution of singlet oxygen in peroxymonosulfate activation: a review //EES Catalysis. – 2023. – Т. 1. – №. 2. – С. 103-116.
8. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants //Chemical Engineering Journal. – 2018. – Т. 334. – С. 1502-1517.
9. Buthiyappan A., Abdul Aziz A. R., Wan Daud W. M. A. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents //Reviews in Chemical Engineering. – 2016. – Т. 32. – №. 1. – С. 1-47.
10. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Чернышев П. И., Визен Н. С. Синтез треххлористого титана // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 5. – С. 533-537.
11. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Исследование процесса гидролиза и химической активности водных растворов $TiCl_4$ // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 8. – С. 885-889
12. Кузин, Е. Н. Совместная переработка кварц-лейкокенового концентрата и бруситсодержащих отходов производства огнеупорных материалов с получением комплексных коагулянтов / Е. Н. Кузин // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96, № 7(1147). – С. 43-49.
13. Kuzin E., Kruchinina N., Averina Y. [et al.] Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry // Processes. – 2022. – Vol. 10, No. 3.

УДК 504.064.45

Малистина А.Л., Ермоленко Б.В.

Задача выбора оптимальных направлений энергетического использования твердых коммунальных и производственных отходов

Малистина Анастасия Леонидовна¹ – магистрант 2 курса кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; stratanastasy@mail.ru.

Ермоленко Борис Викторович¹ – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены основные виды энергетической утилизации отходов, определены преимущества данного метода обращения с ними. Перечислены особенности использования твердого альтернативного топлива как одного из методов энергетической утилизации отходов. Проанализированы факторы, влияющие на выбор направления использования отходов и твердого альтернативного топлива. Представлена неформализованная постановка задачи выбора оптимальных направлений энергетического использования твердых производственных и коммунальных отходов для конкретного региона.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, утилизация, переработка, мусоросжигание, твердое альтернативное топливо, RDF, характеристики, направления применения, математическое моделирование

THE TASK OF CHOOSING THE OPTIMAL DIRECTIONS FOR THE ENERGY USE OF SOLID MUNICIPAL AND INDUSTRIAL WASTE

Malistina A.L.¹, Ermolenko B.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the main types of energy waste disposal, identifies the advantages of this method of waste management. The features of using solid alternative fuels as one of the methods of energy waste disposal are listed. The factors influencing the choice of the direction of use of waste and solid alternative fuels are analyzed. An informal formulation of the problem of choosing the optimal directions for the energy use of solid industrial and municipal waste for a specific region is presented.

Keywords: solid municipal waste, recycling, incineration, solid alternative fuels, RDF, characteristics, applications, mathematical modeling

Энергетическое использование отходов как одно из основных направлений их утилизации.

Утилизация отходов с получением энергии (энергетическая утилизация отходов) – это процесс обращения с отходами, в результате которого происходит производство энергии. Энергетическая утилизация отходов на сегодняшний день представлена множеством различных методов, которые условно можно поделить на три группы. Во-первых, это термохимические процессы, например, сжигание, газификация или пиролиз, в результате которых возможна выработка электрической и/или тепловой энергии. Во-вторых, биохимические процессы, а именно анаэробное сбраживание, которое представляет собой процесс получения газообразного топлива (биогаза) путем разложения (сбраживания) сырья из отходов в анаэробных условиях. В-третьих, механические процессы обработки отходов с целью получения различных видов топлив, к которым можно отнести изготовление топливных брикетов, хлопьевидного топлива, твердого альтернативного топлива и прочих [1].

Энергетическая утилизация отходов широко распространена по всему миру, особенно в странах с высоким уровнем их производства и ограниченными земельными и энергетическими (нефть, газ, уголь) ресурсами. К примеру, в Европе и Японии

функционирует множество предприятий по производству электроэнергии и теплоэнергии посредством сжигания твердых коммунальных отходов (далее – ТКО) и некоторых видов промышленных отходов.

Утилизация с получением энергии имеет ряд преимуществ перед другими методами обращения с отходами, а именно:

1. позволяет существенно уменьшить количество отходов в короткие сроки;
2. предотвращает размещение отходов;
3. стимулирует развитие альтернативных источников энергии и обеспечивает содействие сокращению зависимости от ископаемых ресурсов;
4. сокращение объемов отходов ведёт к уменьшению количества мест их размещения, что снижает выбросы загрязняющих веществ в атмосферу;
5. предоставляет возможность обезвреживать некоторые виды опасных отходов, так как определенные виды энергетической утилизации имеют высокие рабочие температуры, а также высокотехнологичные системы очистки отходящих газов;
6. многие материалы имеют предел по количеству циклов по переработке, поэтому ресурсы, утратившие

полезные свойства, рационально могут быть направлены на энергетическую утилизацию.

Экономические, экологические и технологические особенности производства и применения твердого альтернативного топлива. Особенным методом энергетической утилизации отходов является изготовление RDF (англ. Refuse Derived Fuel, с англ. твердое альтернативное топливо), которое представляет собой топливо, получаемое путем переработки отходов с целью извлечения из них энергии. Такое топливо может быть получено из любых отходов, которые отвечают определенным требованиям, а именно: имеют достаточную теплотворную способность, низкую влажность и зольность, не содержат опасные химические соединения. Такими отходами чаще всего являются ТКО, отходы деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, отходы резиновые и иные.

Стоит отметить, что такие понятия как RDF и твердое альтернативное топливо (далее – ТАТ) не являются синонимами, так как ТАТ – это широкое определение, которое включает в себя различные виды твердых материалов, используемые в качестве альтернативы традиционным ископаемым видам топлива. Помимо RDF, ТАТ может быть представлено биомассой, чистыми древесными отходами, биоуголем, торфом, а также различными видами альтернативных твердых топлив, получаемых из отходов переработки, например, из пластика или резины (отработанные шины).

Утилизация отходов, таких как ТКО, отработанные автопокрышки, выведенные из обращения шпалы и другие, путем превращения в твердое альтернативное топливо во всем мире считается перспективным направлением, поскольку негативное влияние на окружающую среду, возникающее в процессе сжигания подобного топлива, является относительно меньшим в сравнении со сжиганием основных видов традиционных минеральных топлив. Кроме того, важнейшим преимуществом изготовления и применения RDF и ТАТ, в целом, по сравнению с энергетической утилизацией (сжиганием) на мусоросжигательных заводах (далее – МСЗ) является отсутствие необходимости строительства специализированных предприятий по причине того, что сжигание RDF производится на уже имеющихся предприятиях: цементных и металлургических заводах, теплоэлектростанциях (далее – ТЭС) и других [2-3].

Факторы, влияющие на принятия решения о выборе направлений энергетического использования отходов и твердого альтернативного топлива. При постановке вопроса о выборе между использованием отходов как твердого альтернативного топлива или их энергетическом применении на мусоросжигательном

заводе решение должно приниматься с учетом таких факторов, как:

- экономическая эффективность такого направления, которая заключается в сравнении затрат на использование отходов в качестве ТАТ с доходами от производства энергии, а также в сравнении затрат на транспортировку отходов от источника их образования до места их переработки в ТАТ, которое далее также транспортируется потребителю. В случае использования отходов на МСЗ осуществляется сравнение затрат на транспортировку от места их образования до места утилизации. Кроме того, экономические затраты могут быть оценены с точки зрения капитальных затрат на строительство комплекса по энергетической утилизации или модернизации существующего производства;

- экологические аспекты, представляющие собой экологические выгоды и риски, определяемые в процессе анализа таких негативных воздействий как эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу и образование вторичных отходов (зола, отходы, непригодные для сжигания) при транспортировке сырья и готового продукта, при сжигании ТАТ и отходов и при размещении отходов на полигонах;

- анализ технических аспектов обоих вариантов, таких как минимальное и максимальное количество необходимых отходов с точки зрения технологии, учет доступности и существующей инфраструктуры для транспортировки отходов, включая автомобильные дороги, железные дороги, порты, оценка технологий сжигания и очистки отходящих газов, возможности для производства энергии и другое.

На рисунке 1 изображена схема потоков отходов и ТАТ, на которую необходимо ориентироваться при постановке и решении задачи выбора. На ней изображены основные потоки отходов от источников их образования к производствам ТАТ, как уже имеющимся, так и потенциально возможным, а также к МСЗ, действующим и потенциальным. Далее потоки твердого альтернативного топлива с предприятий по их производству направляются потребителям, которые представлены множеством цементных заводов, металлургических заводов и теплоэлектростанций. Одновременно с этим, существуют потоки отходов, которые не могут быть подвергнуты утилизации по причине их низкой теплотворной способности, влажности или отсутствием полезных свойств для утилизации.

Учитывая, что государственная политика в сфере обращения с отходами направлена на минимизацию количества отходов, направляемых на полигоны для размещения, в экономико-математической модели следует предусмотреть экономический механизм, стимулирующий поступление отходов на энергетическую утилизацию, а не на размещение.

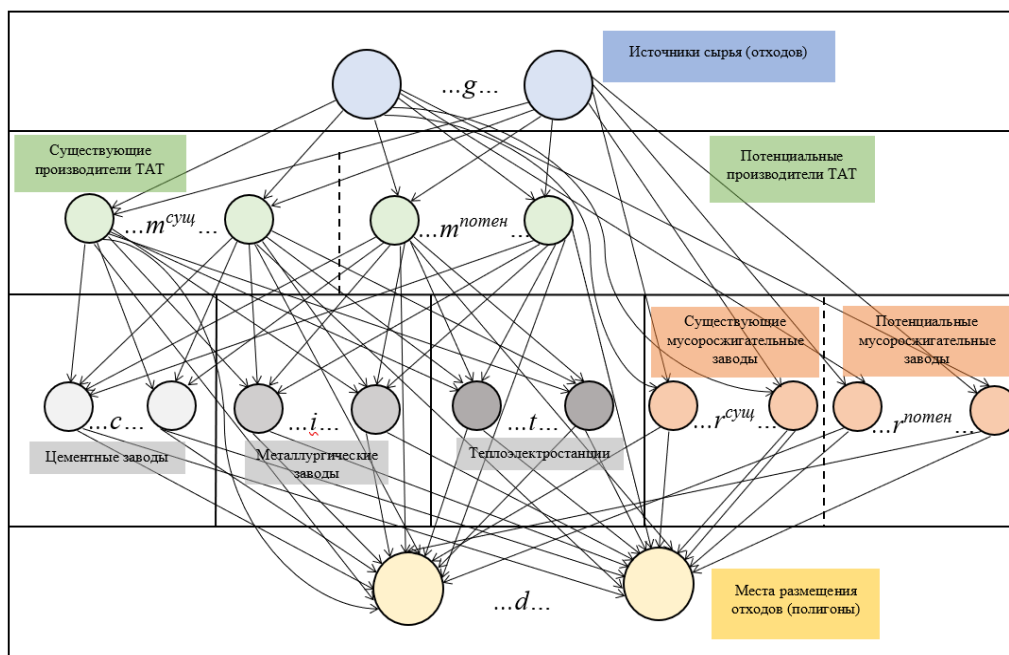


Рисунок 1 – Структурная схема потоков отходов и твердого альтернативного топлива

Исходя из всего этого, неформализованная постановка задачи выбора оптимальных направлений энергетического использования твердых производственных и коммунальных отходов в рассматриваемом регионе может быть сформулирована следующим образом:

При заданных:

- местах размещения цементных, металлургических предприятий и тепловых электростанций;
- применяемых на них технологиях, а также видах, характеристиках и количестве используемого на них традиционного ископаемого топлива;
- информации о максимальной доле количества условного топлива, которое можно заместить с помощью ТАТ на каждом из типов предприятий;
- видах ТАТ, которое может заместить традиционное топливо на соответствующих предприятиях;
- местах размещения действующих и потенциальных точек строительства новых мусоросжигательных заводов, ориентированных на производство тепловой и электрической энергии;
- используемых технологических процессах на действующих МСЗ и различных вариантах технологий и мощности потенциальных объектов строительства в соответствии с имеющимися типовыми проектами;
- информации о месте нахождения существующих полигонов ТКО и классов опасности отходов, которые могут размещаться на них в соответствии с имеющейся лицензией;
- местах размещения действующих и потенциальных производителей ТАТ;
- информации о возможных видах ТАТ, предназначенных для каждого из видов потребителей, технологиях производства ТАТ, производительности оборудования, рецептурах их получения из отходов, параметрах типовых производств ТАТ с разной технологией и мощностью;

- местах размещения источников образования (поставщиков) отходов;

- суммарном годовом количестве отходов, которое может быть отправлено от каждого из поставщиков производителям ТАТ, на МСЗ или на полигоны для размещения с учетом того, что чистая бумага и пластик, собранные (отобранные) отдельно для неэнергетической (сырьевой) утилизации, в это количество отходов не входят;

- сведениях о морфологическом составе отходов каждого из поставщиков;

- информации о теплотворной способности каждого вида отходов, ТАТ и традиционного ископаемого топлива;

- значениях удельных выбросов загрязняющих веществ при производстве ТАТ, их применении на цементных заводах, металлургических предприятиях и ТЭС, сжигании отходов на МСЗ, размещении на полигонах;

- ограничениях на массу выбросов и приземные концентрации загрязняющих веществ на границе санитарно-защитной зоны существующих и потенциальных загрязнителей окружающей среды, рассматриваемых в задаче;

- объемах образования отходов при производстве единицы ТАТ, сжигания единицы ТАТ и традиционного топлива разными потребителями,

- имеющихся ограничениях на массу выбросов и приземные концентрации загрязняющих веществ на территориях, прилегающих к производителям ТАТ, цементным и металлургическим предприятиям, тепловым электростанциям, МСЗ и полигонам;

- расстояниях от поставщиков отходов до их возможных потребителей, от производителей ТАТ до цементных, металлургических заводов, ТЭС и МСЗ, а также способах их транспортировки;

- затратах на транспортировку одной тонны отходов и ТАТ на 1 км пути на автомобильном или железнодорожном транспорте, руб./т·км;

-капитальных затратах, связанных с созданием производств ТАТ на основе типовых проектов с разной технологией и мощностью;

- эксплуатационных затратах на изготовление ТАТ каждого вида на производствах с разной технологией и мощностью;

- сведениях о планово-заготовительных ценах на традиционное топливо, используемое у каждого из потенциальных потребителей ТАТ;

- капитальных затратах, связанных с созданием МСЗ на основе типовых проектов с разной технологией и мощностью;

- эксплуатационных затратах на сжигание отходов на МСЗ с разной технологией и мощностью;

- текущих затратах на хранение отходов на разных полигонах до истечения сроков функционирования объектов размещения;

- ставок платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу в пределах норматива, характеризующих величину компенсируемого эколого-экономического ущерба;

- ставок платы за размещение отходов на полигонах с очень большим коэффициентом «штрафных санкций», стимулирующих отказ от размещения отходов;

- и другой необходимой информации

найти

- места строительства новых производств ТАТ, вид типового проекта с заданной технологией и мощностью;

- места строительства новых МСЗ, вид типового проекта с заданной технологией и мощностью;

- объемы поставок отходов из каждого источника их образования (поставок) на каждое из действующих и вновь построенных производств ТАТ, существующих и новых МСЗ, работающих полигонов для размещения отходов;

- ассортимент, рецептуры и объемы производства ТАТ на действующих и новых предприятиях;

- объемы поставок ТАТ каждого вида на каждый из цементных, металлургических заводов и ТЭС;

- объем инвестиций в строительство новых производств ТАТ и МСЗ;

- эксплуатационные затраты, связанные с производством ТАТ, сжиганием отходов на МСЗ, хранением отходов на полигонах;

- объемы сбереженного традиционного топлива в результате замещения его ТАТ на цементных, металлургических предприятиях и ТЭС;

- снижение затрат на приобретение и доставку традиционного топлива на цементные, металлургические предприятия и ТЭС,

такие что

интегральные затраты при поступлении всех отходов на энергетическое использование и размещение на полигонах будут минимальными.

Экономико-математическая модель позволяет решать сформулированную выше задачу. Область допустимых решений представлена в модели в виде системы линейных неравенств и уравнений с действительными, целочисленными и бинарными

переменными. В качестве функционала выступает линейное соотношение, задающее величину интегральных затрат на производство и применение ТАТ вместо сжигания отходов на МСЗ с получением тепловой и электрической энергии. Такая структура модели позволяет использовать для поиска оптимальных решений методы частично-целочисленного линейного программирования.

При наличии рассмотренной в постановке задачи исходной информации для конкретного региона модель может быть актуализирована, а задача выбора оптимальных направлений энергетического использования твердых коммунальных и производственных отходов может быть решена с применением существующих эффективных программных продуктов.

Если исключить из модели производителей твердого альтернативного топлива, то можно решить задачу оптимизации энергетического использования отходов на действующих и проектируемых мусоросжигательных заводах при размещении остальных отходов на существующих полигонах с учетом ограничений на их потенциальные возможности и запретительные механизмы.

Разница в «чистых» интегральных затратах на энергетическую утилизацию отходов в этих двух задачах определяет величину эколого-экономического эффекта от замещения мусоросжигательных заводов производствами твердого альтернативного топлива для цементных, металлургических предприятий и тепловых электростанций.

Предложенные модели могут быть использованы для разработки региональных программ энергетического использования отходов на стадии обоснования инвестиций.

Список литературы

1. Владимиров Ярослав Александрович, Кожукар Елисей Владимирович, Луми Алексей Николаевич, Опарина Анна Михайловна. Перспективы энергетического использования твердых коммунальных отходов в крупных городах // Вестник КГЭУ. 2017. №4 (36). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-energeticheskogo-ispolzovaniya-tverdyh-kommunalnyh-othodov-v-krupnyh-gorodah> (дата обращения: 24.05.2024);
2. Валинеева А.А., Степанова Т.А. RDF как альтернативный источник энергии // ИВД. 2020. №3 (63). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rdf-kak-alternativnyy-istochnik-energii> (дата обращения: 24.05.2024);
3. Калютник Александр Антонович, Трещев Дмитрий Алексеевич, Поздеева Дарья Львовна. Утилизация твердых бытовых отходов на ТЭЦ г. Санкт-Петербурга // Глобальная энергия. 2019. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/utilizatsiya-tverdyh-bytovyh-othodov-na-tets-g-sankt-peterburga> (дата обращения: 24.05.2024).

УДК 628.544; 625.06

Марьев В.А., Шушпанова Д.В.

Использование резинобитумной композиции из вторичного резиносодержащего сырья в дорожном хозяйстве

Марьев Владимир Александрович – заместитель начальника Управления перспективных технологий и стандартизации Федерального Автономного учреждения «РОСДОРНИИ», 125493, г. Москва, ул. Смольная д.2, VMaryev@yandex.ru

Шушпанова Джемма Викторовна – научный сотрудник, Федеральное государственное автономное учреждение «Центр экологической промышленной политики», 141006, Московская область, г. Мытищи, Олимпийский проспект, д. 42.

Рассмотрена возможность использования вторичных ресурсов на примере мелкодисперсной резиновой крошки, полученной в результате утилизации отработанных шин и отходов резиновых изделий, для производства резинобитумных композиций, которые отличаются широким температурным интервалом практического применения, высокой растяжимостью при пониженных температурах и значительно улучшенными адгезионными свойствами.

Представленные примеры резинобитумных композиционных мастик могут успешно применяться в дорожно-мостовом строительстве.

Ключевые слова. Вторичные ресурсы, резиновая крошка, композиционные мастики, модификаторы.

The use of a rubber-bitumen composition produced with crumb rubber in the road constructions

Mar'ev V.A., Shushpanova D.V.

Mar'ev Vladimir Alexandrovich – Deputy Head of the Department of Advanced Technologies and Standardization of the Federal Autonomous Institution "ROSDORNII", 125493, b.2, Smolnaya st., Moscow, VMaryev@yandex.ru

Shushpaova Dzhemma Viktorovna – Researcher, Federal State Autonomous Institution "Environmental Industrial Policy Center", 141006, Moscow region, Mytishchi, Olimpiysky Prospekt, 42.

The article presents the opportunity of secondary resources usage considered on the example of finely dispersed rubber powder obtained as a result of the worn tires and waste rubber products recycling for the production of rubber bitumen compositions, which are characterized by a wide temperature range of practical application, high extensibility at low temperatures and significantly improved adhesive properties.

The presented examples of rubber-bitumen composite mastics have the perspective to be successfully applied in the road and bridge construction.

Keywords. Recycled resources, crumb rubber, composite mastics, modifiers.

В настоящее время вопросы ресурсосбережения и ресурсной эффективности с вовлечением вторичных ресурсов в хозяйственный оборот [1] являются государственными приоритетами Российской Федерации [2-4].

В соответствии с данными, приведенными в [5], свыше 30 млрд тонн отходов производства и потребления накоплено в результате прошлой хозяйственной и иной деятельности.

Отмечено, что в 2022 г. на территории Российской Федерации образовалось 9,02 млрд тонн отходов производства и потребления, что на 6,7 % выше уровня 2021 г. В период с 2013 по 2022 гг. количество образовавшихся отходов выросло в 1,75 раза, при этом динамика их утилизации и обезвреживания также показала двукратный рост. В 2022 г. общее количество утилизированных и обезвреженных отходов в Российской Федерации составило 45,7 % от общей массы образованных отходов, что на 4,8 % больше, чем в 2021 г. При этом объем отходов для повторного применения составил 39,2 % (1,61 млрд тонн) из общего объема утилизированных отходов [6].

Мировой и советский опыт показывают, что значительная часть промышленных отходов может

быть использована в качестве вторичных ресурсов для реализации инфраструктурных проектов [7-9], в том числе в дорожном хозяйстве для строительства и реконструкции автодорог.

Значительное количество исследований и экспериментов по применению на объектах дорожного строительства вторичных ресурсов было проведено с использованием мелкодисперсной резиновой крошки, служащей сырьём для производства модификаторов, которые вводятся в асфальтобетон «сухим» способом (добавлением в подготовленную смесь) до введения битума, либо в качестве составной части битумного вяжущего, где резиновая крошка используется в качестве модификатора битума в резинобитумной композиции.

Результаты исследований показали, что применение резинобитумного вяжущего и модификаторов на основе резиновой крошки позволяет повысить качество строительных автодорожных материалов, улучшить экономическую эффективность строительства автодорог и решить экологические вопросы, в том числе касающиеся утилизации отходов производства и потребления.

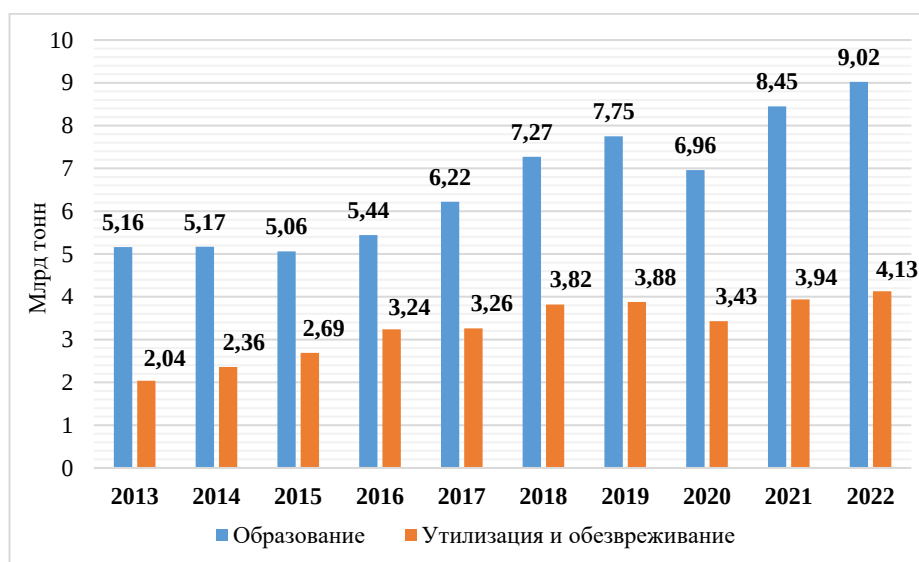


Рисунок 1 – Динамика образования, утилизации и обезвреживания отходов производства и потребления на территории Российской Федерации в 2013-2022 гг., млрд тонн (по данным [6])

В частности, сырьем для производства резиновой крошки служат отработанные шины и другие виды резиновых изделий, потерявшие свои потребительские свойства. Данный вид вторичного сырья является источником экономии природных ресурсов, а ликвидация свалок изношенных шин позволит освободить значительные площади занимаемых земель для их использования по назначению после рекультивации. Кроме того, использование резиновой крошки при устройстве дорожных покрытий с применением резиноасфальтобетона определяется также снижением уровня шума по сравнению с другими видами дорожных покрытий, что отражено в результатах комплексных исследований зарубежных исследовательских дорожных центров [10].

Тем не менее, использование в асфальтобетонных смесях неподготовленной резиновой крошки не позволяет достичь заданного положительного технического эффекта, так как не обеспечивается совместимость резиновой крошки с битумом. В результате возникают трудности при уплотнении асфальтобетонной смеси и выкрашивание со временем резиновой крошки из состава асфальтобетона. Эта проблема решается модификацией поверхности резиновой крошки механическим способом, либо химическими добавками, которые, активируя её поверхность,

способствуют гомогенизации композитного материала и в дальнейшем обеспечивают заданный комплекс физико-механических показателей и высокие эксплуатационные характеристики для асфальтобетонов (таблица 1). Это касается так называемого «сухого» ввода модификаторов в асфальтобетонную смесь.

«Мокрый» способ введения резиновой крошки в асфальтобетонную смесь предусматривает технологическое приготовление резинобитумного вяжущего с применением химических реагентов и использования в процессе приготовления различных температурных режимов.

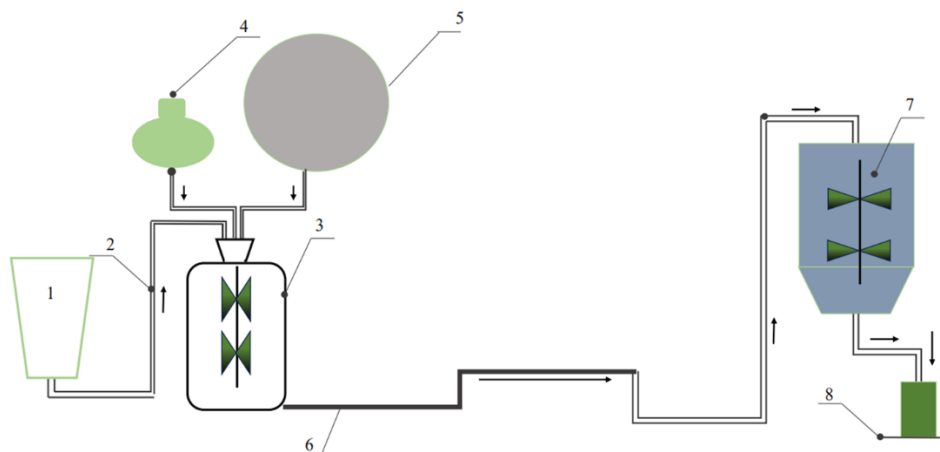
Таким же способом происходит приготовление резинобитумных мастик с использованием резиновой крошки для автодорожного строительства. Мастики содержат до 15 % мелкодисперсной резиновой крошки величиной до 0,8 мм на 1 тонну битума, в то время как дорожное резинобитумное вяжущее содержит не более 1,5 % мелкодисперсной резиновой крошки на тонну битума.

В этой связи разработана битумно-резиновая композиция (мастика), содержащая в своем составе мелкодисперсную резиновую крошку, активный модификатор и битум [12].

Способ получения битумно-резиновой композиции представлен на рисунке 2.

Таблица 1 – Физико-механические свойства асфальтобетона по ГОСТ 9128-2013 [11]

Предел прочности при сжатии при 50 °С	Предел прочности при сжатии при 20 °С	Предел прочности при сжатии при 0 °С	Водостойкость	Водостойкость при длительном насыщении
не менее 1,0 МПа	не менее 2,5 МПа	не более 11 МПа	не менее 0,9	не менее 0,85



1 – бункер-накопитель для резиновой крошки; 2 – линия загрузки резиновой крошки в смеситель; 3 – обогреваемый смеситель с высокоскоростной мешалкой; 4 – химические реагенты; 5 – битумная ёмкость; 6 – линия транспортировки готовой мастики в накопительную ёмкость; 7 – накопительная ёмкость с лопастной мешалкой; 8 – узел разлива мастики.

Рисунок 2 – Технологическая схема приготовления битумно-резиновой композиции (мастики)

В соответствии с [12] резиновая крошка измельчается до размеров частиц 0,01-10 мм, соотношение черной и серой резины (противогазной, либо идентичной по техническим характеристикам) варьируется в смеси от 1:1 до 3:1 соответственно. Крошку смешивают в реакторе разогретым до 190-205 °С битумом в два этапа – сначала добавляют черную крошку, затем, после выдержки с заданным временем и перемешиванием для равномерного распределения крошки и последующего ее набухания и деструкции, серую. Далее в смесь добавляют активный модификатор также двумя этапами – на первом этапе вносят 2/3 модификатора, перемешивают при заданной температуре для равномерного распределения ее по объему вяжущего и выдерживают до окончания газовой выделения. Затем вносят оставшуюся 1/3 часть и также выдерживают до окончания газовой выделения.

При необходимости в мастику можно внести минеральный наполнитель (например, портландцемент, известь-пушонку, диатомит) в количестве не более 10 % от общей массы композиции.

Готовый материал разливают после понижения температуры полученной композиции на 20-30 °С. Готовый материал не содержит открытых пор и существенных по размерам газовых включений. Мастика должна быть однородной, без посторонних включений и не иметь частиц резиновой крошки, не покрытых битумом, и соответствовать нормам стандартов пожарной безопасности.

Показатели контрольного испытания одной пробы композиции от каждого из трех примеров мастики (таблица 2) представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Примеры составов битумно-резиновой композиции, масс. %

№ п/п	Резиновая крошка черная	Резиновая крошка серая	Парабеновая кислота и ее производные	Битум дорожный	Минеральный наполнитель
1.	9,8	5,0	2,0	83,2	-
2.	5,6	2,0	1,0	81,4	10,0
3.	3,0	2,0	1,6	93,4	-

Таблица 3 – Показатели контрольного испытания примеров мастики в сравнении с прототипом

№ п/п	Показатели	Прототип	Пример № 1	Пример № 2	Пример № 3
1.	Пенетрация, дмм	95,0	35,0	31,0	47,0
2.	Температура размягчения по «К и Ш», °С	50,0	97,0	92,0	92,0
3.	Температура хрупкости, °С	-16,0	-24,0	-18,0	-23,0
4.	Растяжимость	-	6,1	3,3	4,8
5.	Эластичность, %	-	76,0	41,0	80,0
6.	Адгезия, %	-	100,0	100,0	100,0

Разработанная резинобитумная композиционная мастика характеризуется устойчивостью при длительном воздействии повышенной температуры. Различие значений показателя температуры размягчения мастики в верхнем и нижнем слоях массы после термостатирования образца в течение трёх суток без перемешивания не превышает 5 °С. Мастика сохраняет присущую ей однородность, значительного расслоения материала не наблюдается. Установлено, что в отличие от механического смешения битума с резиновой крошкой или с модификаторами на основе резиновой крошки в мастике происходит структурирование битума резиновой крошкой вследствие химической реакции с реагентами именно в процессе приготовления резинобитумной композиции.

Кроме того, мастика не расслаивается при нагреве в отсутствие перемешивания, что позволяет переводить ее в текучее состояние перед использованием по прямому назначению без изменения структуры материала. При этом следует отметить, что резинобитумная композиция выдерживает неоднократный режим разогрева и застывания без потери свойств и технических характеристик, в отличие от полимер-битумных мастик. Также она обладает низким водонасыщением.

В качестве одного из успешных примеров производства строительных материалов с долей вторичных ресурсов являются изделия с резиновой крошкой, полученной в результате утилизации изношенных шин. Разработанная технология резинобитумной композиции позволила выпускать резинобитумные мастики, которые успешно применялись при строительстве автомобильных дорог и прочих строительных объектах при проведении следующих видов работ:

- заделка деформационных швов железобетонных мостов;
- заделка продольных и поперечных швов и трещин цементно- и асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог;
- заливка мелких трещин на асфальтобетонных покрытиях автомобильных дорог;
- заполнение швов в прирельсовом пространстве трамвайных путей;
- при проведении кровельных и гидроизоляционных работ.

При этом, для улучшения экономической эффективности дорожно-строительных работ необходимо вовлекать в хозяйственную деятельность Российской Федерации не менее 25 % отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья [13].

Список литературы:

1. Бобылев С. Н., Скобелев Д. О. Природный капитал и технологические трансформации // Менеджмент в России и за рубежом. – 2020. – №. 1. – С. 89-100.

2. Распоряжение Правительства РФ от 06.10.2021 № 2816-р «Об утверждении перечня инициатив социально-экономического развития Российской Федерации до 2030 года»

3. Федеральный закон от 14.07.2022 № 268-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» и отдельные законодательные акты Российской Федерации»

4. Отраслевая программа «Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства на 2022 - 2030 годы».

5. Указ Президента РФ от 19.04.2017 № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года»

6. Государственный доклад Минприроды России «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году»

7. Волосатова А. А., Ученев А. А., Скобелев Д. О. Формирование концепции внедрения принципов зеленой экономики в Евразийском экономическом союзе: роль гармонизации подходов к повышению ресурсной эффективности // Вестник евразийской науки. – 2022. – Т. 14. – №. 4. – С. 14.

8. Куприн Р.Г., Латонова О.Б., Марьев В.А., Смирнова Т.С. Вовлечение вторичных ресурсов в экономический оборот как одно из основных направлений реализации экологической промышленной политики в Российской Федерации // Экономика устойчивого развития. 2020. № 3. С. 200–206.

9. Скобелев Д.О. Возвращение вторичных ресурсов в хозяйственный оборот: экономика, технология, право // Компетентность. 2020. №4, С. 8-15. DOI: 10.24411/1993-8780-2020-10402

10. Материалы международной конференции «Экономика замкнутого цикла в дорожном строительстве». ФАУ РОСДОРНИИ, 1.12.2022 г. Доклад Первого заместителя директора Государственного предприятия «БелдорНИИ», к.т.н. А.И. Смыковского «Опыт применения гранулированного резино-битумного вяжущего (РБВ-Г) на дорогах Республики Беларусь».

11. Симчук Е. Н., Жданов К. А., Дедковский И. А. Совершенствование подходов и методов оценки физических и эксплуатационных свойств дорожного асфальтобетона в России // Дороги и мосты. – 2021. – №. 1. – С. 181-221.

12. Патент РФ № 2223990, С2, С 08 L 95/00, С 08 L 17/00, С 08 К 5/3445. Битумно-резиновая композиция и способ ее получения / Марьев В.А., Немцев В.А., Чернов О.Н., Руденский А.В.; заявитель и патентовладелец Общество с ограниченной ответственностью «РИНТЕК». № 2002102189/04; заявл. 29.01.2002; опубл. 20.02.2004, Бюл. № 5. 8 с.

13. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года»

УДК 628.345

Носова Т.И., Нишукова М.А.

Исследование влияния добавки пуллулана на процесс коагуляционной очистки сточных вод от взвешенных примесей

Носова Татьяна Игоревна – аспирант 2 года обучения кафедры промышленной экологии;

nti16041998@gmail.com;

Нишукова Мария Александровна – студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

В рамках исследования рассмотрено влияние добавки природного полисахарида – пуллулана к ПОЛИДАДМАХу с целью повышения его эффективности в процессе очистки модельной воды, содержащей бентонит и гуминовые кислоты. Установлено, что при использовании пуллулана совместно с полиэлектролитом наблюдается эффект синергии, что позволяет на 10% масс. снизить количество исходного мономера ДАДМАХа в полимере. Оптимальная добавка пуллулана составляет 3,5%. Эффективность осаждения взвешенных частиц из модельного стока составляет 95,0%, цветность снижается на 92,0%.

Ключевые слова: коагуляция, полидиаллилдиметиламмоний хлорид, пуллулан, бентонит, гуминовые кислоты.

Investigation of the effect of the pullulan additive on the process of coagulation wastewater treatment from suspended impurities

Nosova T.I., Nishukova M.A.

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

The study examined the effect of the addition of natural polysaccharide pullulan to PolyDADMAC in order to increase its effectiveness in the purification of model water containing bentonite and humic acids. It was found that when using pullulan together with polyelectrolyte, a synergy effect is observed, which allows for 10% reduce the amount of the initial DADMAC monomer in the polymer. The optimal addition of pullulan is 3.5%. The efficiency of precipitation of suspended particles from the model runoff is 95.0%, the chromaticity is reduced by 92.0%.

Key words: coagulation, polydiallyldimethylammonium chloride, pullulan, bentonite, humic acids.

Введение

На сегодняшний день процессам рационального использования водных ресурсов уделяется большое внимание, поскольку ежегодно возрастает объем потребления воды промышленными предприятиями, сельскохозяйственным сектором и населением. Вместе с тем, в связи с ухудшающейся экологической обстановкой ужесточаются санитарно-гигиенические нормативы, предъявляемые к качеству сбрасываемых сточных вод в объекты питьевого и хозяйственно-бытового водопользования. Именно поэтому вопрос разработки высокоэффективных способов очистки природных и сточных вод остаётся актуальным.

Для удаления из воды взвешенных веществ и тонкодисперсных примесей традиционно применяют физико-химические методы, среди которых наиболее популярны коагуляция и флокуляция. Они позволяют при минимальном техническом оснащении достичь высоких показателей в очистке стоков химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, горно-обогатительной и других отраслей промышленности [1-3].

Сегодня наиболее распространено использование органического коагулянта на основе полимера диаллилдиметиламмоний хлорида (также ПОЛИДАДМАХ), который представляет собой высокомолекулярное соединение линейно-циклического строения. ПОЛИДАДМАХ обладает рядом преимуществ в сравнении с неорганическими

коагулянтами (FeCl_3 , AlSO_4 и т.д.), а именно невысокую эффективную дозировку и стабильность в широком диапазоне кислотности среды [4]. Однако следует отметить, что присутствие токсичного остаточного мономера ДАДМАХа в полиэлектролите ограничивает его применение в водоподготовке и оказывает негативное влияние на степень биологической деструкции.

С другой стороны, хорошей альтернативой синтетическим полиэлектролитам выступают природные полисахариды благодаря особенностям их строения и безопасности для окружающей среды [5-6]. В связи с чем, основной целью работы является оценка влияния добавки пуллулана на коагуляционную активность полидиаллилдиметиламмоний хлорида. Основной задачей исследования было определение оптимальной добавки полисахарида к ПОЛИДАДМАХу и оценка полученного комплексного коагулянта в процессе удаления взвешенных частиц и коллоидных примесей.

Экспериментальная часть

Полимер диаллилдиметиламмоний хлорида может быть получен радикальной полимеризацией соответствующего мономера по реакции на рисунке 1 [7].

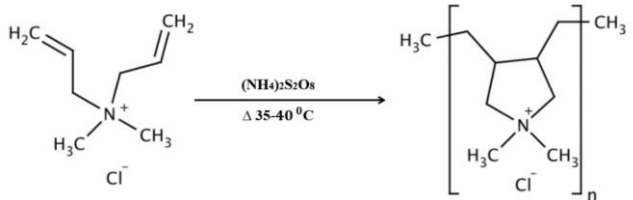


Рисунок 1. Реакция полимеризации полидиаллилдиметиламмоний хлорида

Исходное содержание мономера ДАДМАХа в реакционной массе составляло 30% масс. Процесс проводили в присутствии молекулы пуллулана. Концентрацию полисахарида варьировали от 1,0 до 5,0 % масс. Синтез проходил при атмосферном давлении в кислородсодержащей среде. Начальная температура реакции составляла 25,0 °С. Процесс инициировали соединениями, содержащими пероксидную группу (персульфат аммония марки ч.).

Для оценки возможности применения полученных образцов в качестве органических коагулянтов очистки сточных вод от взвешенных и коллоидных примесей была проведена стандартная методика «Jag-тест» на бентонитовой суспензии (рН = 7,63; T = 18,2 °С). Модельную сточную воду получали путем смешивания в воде бентонита в концентрации 500 мг/дм³ и гумата натрия в концентрации 100 мг/дм³. Исследуемые экспериментальные образцы растворяли в дистиллированной воде с получением рабочих растворов комплексных коагулянтов 1% масс. К аликвоте бентонитовой суспензии (V_{пробы} = 400 см³) последовательно добавляли разные навески раствора коагулянта. Стадия активного перемешивания проб модельной воды составляла 45 секунда при скорости вращения мешалки 200 об/мин. Затем в течение 60 секунд происходило созревание «хлопьев» (V = 15 об/мин). Время осаждения образующегося осадка 180 секунд. Эффективность коагуляции экспериментальных образцов определяли по цветности (в градусах по хромово-кобальтовой шкале) и мутности (в мг/л по каолину) «надосадочного слоя» жидкости в соответствии с ГОСТ 31868-2012 и ГОСТ Р 57164-2016. Полученные в ходе эксперимента коагуляционные кривые отражены на рисунках 2-3.

Из данных графика (рис. 2) видно, что комплексный коагулянт на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида и пуллулана интенсифицирует процесс осаждения взвешенных частиц бентонита более чем в 10 раз в сравнении с исходной водой. Удаление растворенных гуминовых кислот происходит немного хуже, что может быть обусловлено недостаточной величиной заряда макромолекул исследуемых образцов. При достижении определённой концентрации

органического полиэлектролита эффективность коагуляции начинает снижаться, так как происходит процесс перезарядки поверхности примеси бентонита [8]. Согласно результатам экспериментов (рис. 2-3), оптимальная доза добавки пуллулана к диаллилдиметиламмоний хлориду составляет 3,5%, поскольку именно при данных условиях максимальная степень осветления бентонитовой суспензии достигается при сравнительно невысокой концентрации реагента.

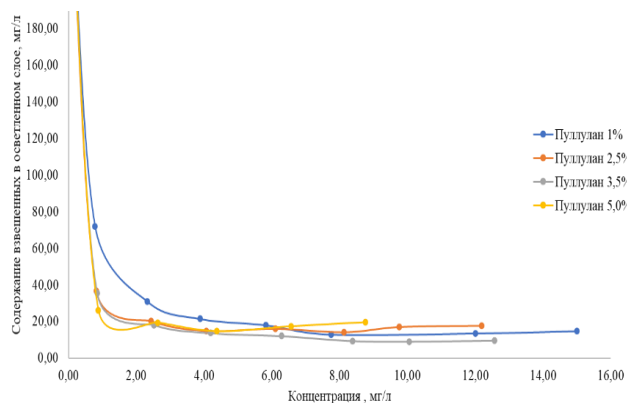


Рисунок 2. Эффективность удаления взвешенных частиц из модельной воды при варьировании содержания пуллулана в ПОЛИДАДМАХе

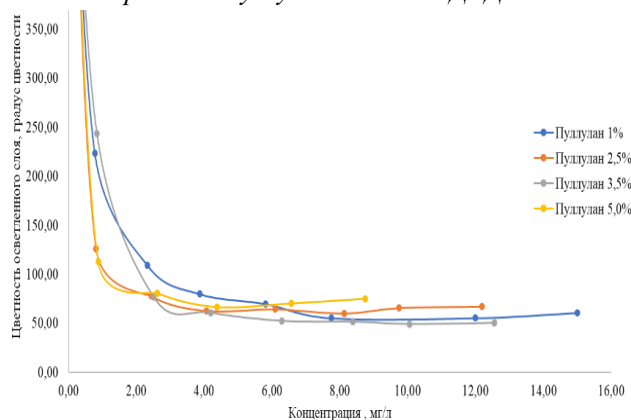


Рисунок 3. Эффективность удаления коллоидных примесей из модельной воды при варьировании содержания пуллулана в ПОЛИДАДМАХе

Последним этапом работы было проведение сравнительного анализа экспериментального органического коагулянта с чистым полидиаллилдиметиламмоний хлоридом, полученным при аналогичных условиях, а также с исходным полисахаридом — пуллуланом и зарубежным аналогом «FLOQUAT FL 4540» (содержание ПОЛИДАДМАХа 40,0% масс.). Данные представлены на рисунке 4.

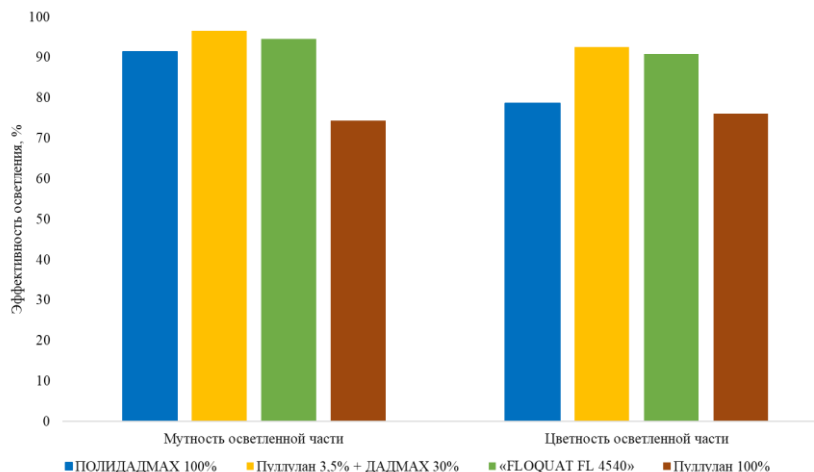


Рисунок 4. Сравнительный анализ эффективности очистки воды от взвешенных и коллоидных примесей

Вероятно, добавление к диаллилдиметиламмоний хлориду макромолекулы полисахарида приводит к одновременному протеканию как коагуляции за счет катионных групп ДАДМАХа, так и флокуляции благодаря протеканию адсорбции отдельных сегментов пуллулана на частицах взвесей. Это значительно интенсифицирует связывание мелких коллоидов в воде, что подтверждается результатами, представленными на диаграмме рис. 4. Также добавка полисахарида способствует снижению мономера диаллилдиметиламмоний хлорида в комплексном коагулянте на 10,0% без ухудшения его коагуляционных свойств.

Заключение

В рамках проведенной работы была установлена возможность использования пуллулана в качестве добавки к полимеру диаллилдиметиламмоний хлориду для повышения эффективности коагуляционной очистки сточных вод от взвешенных и коллоидных примесей. Применение данного полисахарида в количестве 3,5 % приводит к повышению степени осветления бентонитовой суспензии более 13,0% и удалению взвешенных частиц на 5,0% в сравнении с чистых полиэлектrolитом, а также позволяет снизить содержание исходного мономера в коагулянте на 10,0% масс. Указанные выше достоинства будут способствовать сокращению стоимостных показателей готового реагента, а также могут благоприятно отразиться на степени биологической деструкции полученного комплексного коагулянта.

Список литературы

1. Гречаников А. В. и др. Водорастворимые полиэлектrolиты–флокулянты в процессах

водоподготовки //Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2010. – №. 2 (19). – С. 107-111.

2. Шигаев П. С., Федоров Р. В. Очистка сточных вод методом коагуляции //Энергетика, экология, химия: сборник студенческих работ. –Ульяновск: УлГТУ, 2013.–238 с. – 2013.

3. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов //Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. – 2018. – С. 209-210.

4. Razali M. A. A. et al. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation //Chemical Engineering Journal. – 2011. – Т. 166. – №. 2. – С. 529-535.

5. Saleem M., Bachmann R. T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Т. 72. – С. 281-297.

6. Братская С. Ю. и др. Полисахариды в процессах водоподготовки и переработки сточных вод различного состава //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2006. – №. 5. – С. 47–56.

7. John W. et al. Synthesis and use of PolyDADMAC for water purification //Biennial Conference of the Water Institute of Southern Africa, Durban, South Africa. – 2002.

8. Серпокpылов, Н. С. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Н. С. Серпокpылов, Е. В. Вильсон, С. В. Гетманцев, А. А. Марочкин - Москва : Издательство АСВ, 2009. - 264 с.

УДК 579.24

Павленко Е.О., Писаревская В.А., Ребрина А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

Исследование способности *Streptomyces rimosus* B1204 к развитию на различных источниках углерода

Павленко Екатерина Олеговна¹, студентка бакалавра 4-го года обучения кафедры биотехнологии;
yekaterina_pavlenko_2002@mail.ru.

Писаревская Виолетта Алексеевна, магистрант 2-го года обучения кафедры биотехнологии;

Ребрина Анастасия Сергеевна, магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович, ассистент кафедры биотехнологии;

Марквичёв Николай Семёнович, к.т.н., доцент, доцент кафедры биотехнологии;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье оценивалась способность штамма *Streptomyces rimosus* B1204 развиваться на различных источниках углерода. В результате исследования было показано, что штамм *Streptomyces rimosus* B1204 способен развиваться при поверхностном и глубинном культивировании на питательных средах с следующими источниками углерода: фруктозой, мальтозой, крахмалом, глицерином, маннитом, сорбитом, а также свекловичной мелассой. Также показано, что маннит, глицерин, глюкоза, мальтоза, крахмал и свекловичная меласса являются наилучшими из исследуемых источников углерода для накопления биомассы.

Ключевые слова: *Streptomyces rimosus*, культивирование, источник углерода

Study of the ability of metabolism of various carbon sources by *Streptomyces rimosus* B1204 strain

Pavlenko E.O., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

The article assessed the ability of the *Streptomyces rimosus* B1204 strain to develop on various carbon sources. As a result of the study, it was shown that the *Streptomyces rimosus* B1204 strain is able to develop during surface and deep cultivation on nutrient media with the following carbon sources: fructose, maltose, starch, glycerin, mannitol, sorbitol, and beet molasses. It has also been shown that mannitol, glycerin, glucose, maltose, starch and beet molasses are the best of the studied carbon sources for biomass accumulation.

Keywords: *Streptomyces rimosus*, cultivation, carbon source

Введение

Глобальная продовольственная безопасность уязвима из-за массового роста численности населения, глобального изменения климата, появления новых и более опасных патогенных микроорганизмов [1]. Одним из наиболее распространённых способов борьбы с фитопатогенной микрофлорой являются химические пестициды и антибиотики. Однако использование этих соединений приводит к различным проблемам, таким как формирование резистентности у патогенной микрофлоры к данным химическим препаратам, засоление почв и загрязнение окружающей среды [2]. Биологический подход к борьбе с фитопатогенами, включающий использование средств на основе микроорганизмов, может дать возможность свести к минимуму применение агрохимикатов и тем самым позволить получать экологически чистые продукты питания, не содержащие химикаты [3]. Одними из наиболее перспективных агентов биологического контроля являются бактерии рода *Streptomyces* [4].

Streptomyces spp. - важная группа почвенных бактерий из семейства актиномицетов. Они являются одними из наиболее часто описываемых актиномицетов, составляющих от 1 до 20% всех почвенных микроорганизмов, пригодных для

культивирования [5]. *Streptomyces* spp. являются перспективными микроорганизмами биоконтроля за счет синтеза различных биоактивных вторичных метаболитов, включая антибиотики широкого спектра [6], летучие органические соединения [7] и антимикробные белки и пептиды [8]. Кроме того, они влияют на плодородие почвы путем синтеза различных ферментов, переводящих сложные питательные вещества в более простые формы, доступные для питания растений и других участников микробиома почвы. Не менее важным фактором является способность *Streptomyces* spp. к синтезу растительных гормонов, относящиеся классу ауксинов [9], а также способность к колонизации корневой системы растения [10].

Накопление биомассы и производство противомикробных соединений штаммами *Streptomyces* sp. сильно зависит от условий культивирования, таких как источник азота, фосфора и углерода в питательной среде, а также от переменных условий, такие как подача кислорода, температура, свет и pH. Углерод является одним из важнейших биогенных элементов, наряду с водородом, кислородом, азотом, фосфором и серой. Почвенные среды, из которых выделяют *Streptomyces* spp., обычно богаты различными источниками углерода, преимущественно имеющими растительное

происхождение, поэтому для расщепления нерастворимых полимеров, таких как крахмал и целлюлоза, необходима секреция внеклеточных ферментов [11].

Ранее было показано, что штамм *Streptomyces rimosus* B1204 обладает бактерицидной и фунгицидной активностью, а также способен колонизировать корневую систему растений [12]. Для возможности использования *S. rimosus* B1204 в качестве агента биологического контроля на первоначальном этапе было решено исследовать способность конкретного штамма развиваться на средах с различными источниками углерода. Целью данного исследования являлась оценка способности к развитию штамма *S. rimosus* B1204 на средах с различными источниками углерода.

Экспериментальная часть

На первом этапе исследования была проведена оценка способности к поверхностному росту штамма *S. rimosus* B1204 на средах с различными источниками углерода. Для этого бактериологической иглой наносили бактериальную массу клеток штамма *S. rimosus* B1204 штрихом на поверхность агаризованной среды с различными источниками углерода. Состав агаризованной среды (в г/л водопроводной воды): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,64; KH_2PO_4 – 2,38; K_2HPO_4 – 5,65; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,0064; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,0011; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,0079; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,0015; бактериологический агар – 18 [13]. После чего проводили инкубацию при температуре 28 °C в течение 5 суток. В качестве

исследуемых источников углерода были использованы: моносахариды – фруктоза, рамноза, ксилоза, дисахариды – сахароза, мальтоза, лактоза, олигосахарид – рафиноза, полисахариды – крахмал, пектин, целлюлоза, спирты – глицерин, маннит, сорбит, а также свекловичная меласса, которые были добавлены в агаризованную среду в концентрации 5 г/л по углероду (таблица 1), рассчитанные по формуле:

$$C_{\text{ист С}} = \frac{M_{\text{ист С}}}{M_{\text{С}}} \times 10, \quad (1)$$

где $C_{\text{ист С}}$ – концентрация источника углерода; $M_{\text{ист С}}$ – молярная масса источника углерода, г/моль; $M_{\text{С}}$ – молярная масса углерода.

Количество общего сахара в свекловичной мелассе определяли фенол-серноокислотным методом [14]. В результате получили, что общее содержание сахаров в свекловичной мелассе составляет 55%. Концентрацию свекловичной мелассы, которую вносили в питательную среду, рассчитывали по формуле 1, предполагая, что в качестве сахаров в ней содержится лишь сахароза, конечный результат умножали на 1,45. В качестве положительного контроля в агаризованную среду вносили раствор глюкозы в концентрации 5 г/л по углероду. В качестве отрицательного контроля использовали агаризованную среду без источника углерода.

Визуально оценивали развитие на поверхности агаризованной среды с различными источниками углерода по плотности колоний в сравнении с положительным и отрицательным контролем.

Таблица 1. Развитие колоний штамма *S. rimosus* B1204 на питательных средах с различными источниками углерода.

Источник углерода		Концентрация, г/л	Развитие колоний <i>S. rimosus</i> B1204
Контроль	глюкоза	12,5	
Моносахариды	фруктоза	12,5	+
	рамноза	12,5	-
	ксилоза	12,5	-
Дисахариды	сахароза	12	-
	мальтоза	12	+
	лактоза	12	-
Олигосахариды	рафиноза	6,67	-
Полисахариды	крахмал	11,3	+
	пектин	12,5	-
	целлюлоза	11,3	-
Спирты	глицерин	12,5	+
	маннит	12,5	+
	сорбит	12,5	+
Свекловичная меласса		18	+

(+) – Положительный рост – плотность колонии при развитии на питательной среде с источником углерода значительно выше, чем на среде без углерода и соизмерима или больше с плотностью колоний на среде с глюкозой.

(-) – Отрицательный рост – плотность колоний при развитии на питательной среде с источником углерода соизмерима или меньше с плотностью колоний на среде без углерода и значительно меньше, чем на среде с глюкозой.

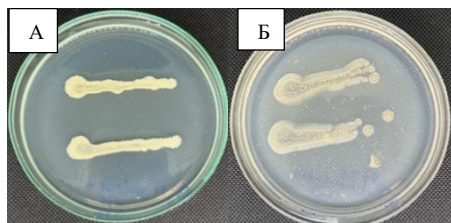


Рис. 1. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на контрольных агаризованных питательных средах (А – положительный контроль; Б – отрицательный контроль).



Рис. 3. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованных питательных средах с содержанием олигосахарида – рафинозы.



Рис. 5. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованной питательной среде с содержанием свекловичной мелассы.

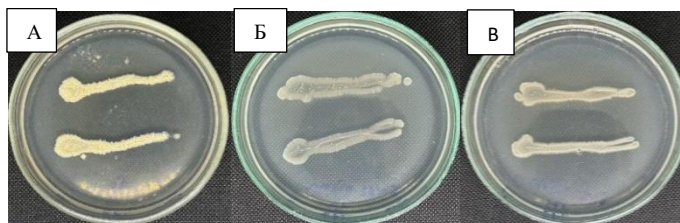


Рис. 2. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованных питательных средах с содержанием моносахаридов (А – фруктоза; Б – рамноза; В – ксилоза).

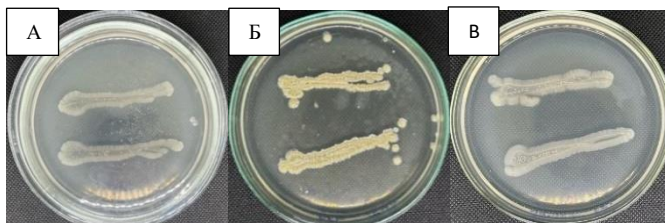


Рис. 4. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованных питательных средах с содержанием дисахаридов (А – сахароза; Б – мальтоза; В – лактоза).

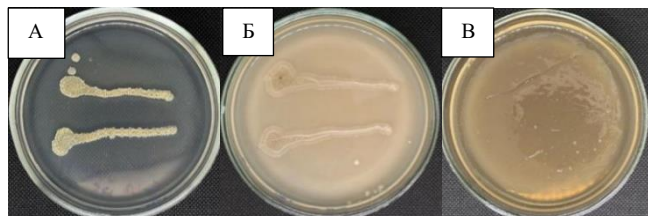


Рис. 6. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованных питательных средах с содержанием полисахаридов (А – крахмал; Б – целлюлоза; В – пектин).

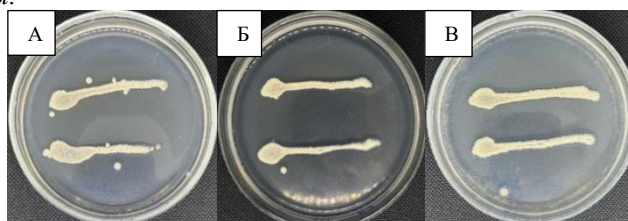


Рис. 7. Развитие колоний *S. rimosus* B1204 на агаризованных питательных средах с содержанием спиртов (А – глицерин; Б – маннит; В – сорбит).

Из данных, представленных в таблице 1, можно заметить, что плотность колоний штамма *S. rimosus* B1204 на средах с использованием в качестве источника углерода фруктозы (рис. 2. А), мальтозы (рис. 4. Б), крахмала (рис 6. А), глицерина (рис 7. А), маннита (рис. 7. Б), сорбита (рис 7. В), а также свекловичной мелассы (рис. 5) высока и соизмерима с плотностью колоний, выращенных на поверхности агаризованной среды с глюкозой (рис 1. А). Напротив, штрихи на средах с рамнозой (рис. 2. Б), ксилозой (рис. 2. В), сахарозой (рис. 4. А), лактозой (рис. 4. В), рафинозой (рис. 3) и целлюлозой (рис. 6. Б) отличались слабой плотностью, соизмеримой с плотностью штриха на среде без добавления источника углерода (рис 1. Б). На среде с пектином колонии отсутствовали вовсе (рис. 6. В). Таким образом, для глубинного культивирования были взяты

следующие источники углерода: глюкоза, фруктоза, мальтоза, крахмал, глицерин, маннит, сорбит и свекловичная меласса.

На втором этапе исследования проводили глубинное культивирование штамма *S. rimosus* B1204 в течение 7 суток на питательной среде, описанной выше, без добавления бактериологического агара с источниками углерода, отобранными на первом этапе исследования, концентрация которых в среде составляла 5 г/л по углероду (таблица 1). В процессе культивирования на 0, 2, 4 и 7 сутки оценивали концентрацию клеток с помощью метода количественного учета микроорганизмов на твердых питательных средах (метод Коха) [15], а также оценивали микро- и макроморфологию на 0, 1, 2, 3, 4 и 7 сутки. Кроме того, на 7 сутки культивирования оценивали концентрацию биомассы по весу

абсолютно сухой биомассы (АСБ). Для этого биомассу отделяли от культуральной жидкости путем центрифугирования в течение 15 минут при 7000 оборотах и $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего высушивали биомассу в сухожаровом шкафу при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Графическим методом рассчитывали удельную скорость роста в экспоненциальной фазе по формуле 2:

$$\mu = 2,3 \times \operatorname{tg} \alpha, (2)$$

где μ – удельная скорость роста в экспоненциальной фазе, сутки⁻¹; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона касательной к кривой роста в любой точке экспоненциальной фазы.

Рассчитывали экономический коэффициент по формуле 3:

$$Y = \frac{X-X_0}{C-C_0}, (3)$$

где Y – экономический коэффициент; X_0 и X – начальная и конечная концентрация АСБ клеток *S. rimosus B1204*; C и C_0 – начальная и конечная концентрация источника углерода. Для расчета экономического коэффициента принималось $C = 0$ и $X_0 = 0$.

Также оценивали продолжительность *lag*-фазы по графику кривой роста *S. rimosus B1204*.

Таблица 2. Кинетические характеристики *S. rimosus B1204* при глубинном культивировании на питательных средах с различными источниками углерода.

	Источник углерода							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация АСБ 7 сутки X , г/л	$1,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
Начальная концентрация источника углерода C_0 , г/л	12	11,3	18	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Экономический коэффициент Y , г/г	0,12	0,08	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06
Удельная скорость роста μ , сутки ⁻¹	$2,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
Продолжительность <i>lag</i> – фазы, час	>24	>24	<24	<24	<24	<24	<24	<24

1 – мальтоза; 2 – крахмал; 3 – свекловичная меласса; 4 – глюкоза; 5 – фруктоза; 6 – маннит; 7 – сорбит; 8 – глицерин.

В процессе культивирования на всех питательных средах на первые сутки отмечалось образование шарообразного мицелия. На всех питательных средах, кроме питательной среды с мальтозой, микроморфология штамма *S. rimosus B1204* характеризовалась образованием сильно разветвлённого мицелия в виде целостных нитей, мицелий на среде с мальтозой был образован из множества мелких фрагментов.

В результате исследования было установлено, что меньшей продолжительностью *lag* – фазы – менее 24 часов, обладали культуры штамма *S. rimosus B1204*, культивирование которых проходило на питательных средах с глюкозой, фруктозой, свекловичной мелассой, маннитом, глицерином и сорбитом. Исходя из результатов, представленных в таблице 2, наибольшая удельная скорость роста достигалась при метаболизме мальтозы, крахмала, а также свекловичной мелассы. Таким образом, можно сделать вывод, что маннит, глицерин, глюкоза, мальтоза и крахмал являются наилучшими из исследуемых источников углерода для накопления биомассы. По совокупности полученных характеристик, свекловичная меласса также может являться подходящим источником углерода для накопления биомассы, однако определение точного углеродного состава мелассы затруднено, при этом ее состав может меняться в зависимости от партии и производителя. В результате данного исследования, наибольший выход биомассы получен на питательных

средах с мальтозой, крахмалом и мелассой. По рассчитанным экономическим коэффициентам, наиболее эффективными в качестве источников углерода являются мальтоза и крахмал.

Заключение

В ходе проведенного исследования удалось установить, штамм *Streptomyces rimosus B1204* способен развиваться при поверхностном и глубинном культивировании на питательных средах с следующими источниками углерода: фруктозой, мальтозой, крахмалом, глицерином, маннитом, сорбитом, а также свекловичной мелассой. Напротив, на питательных средах с источниками углерода: рамнозой, ксилотой, сахарозой, лактозой, рафинозой и целлюлозой развитие колоний штамма *Streptomyces rimosus B1204* сравнимо с развитием колоний на поверхности агаризованной среды с без добавления источника углерода. Отсутствие роста *Streptomyces rimosus B1204* на агаризованной питательной среде с добавлением пектина позволяет предположить, что данный штамм не способен метаболизировать данный источник углерода.

Также показано, что маннит, глицерин, глюкоза, мальтоза, крахмал и свекловичная меласса являются наилучшими из исследуемых источников углерода для накопления биомассы. По рассчитанным экономическим коэффициентам, наиболее эффективными в качестве источников углерода являются мальтоза и крахмал.

Список литературы

1. Siva L.S. Velivelli, Paul De Vos, Peter Kromann, Stephane Declerck, Barbara D. Prestwich Biological control agents: from field to market, problems, and challenges // *Science & Society*. - 2014. - №10. - С. 493-496.
2. Valdés, R., Castillo, F., and Cabello, J. Review of antibacterial activity of plant extracts and growth-promoting microorganism (GPM) against phytopathogenic bacterial tomato crop // *European Journal of Biotechnology and Genetic Engineering*. - 2017. - №4. - С. 11-36.
3. Петровский А.С., Каракотов С.Д. Микробиологические препараты в растениеводстве. Альтернатива или партнерство? // *Защита и карантин растений*. - 2017. - №2. - С. 14-28.
4. Conn V.M., Walker A.R., Franco C.M. Endophytic actinobacteria induce defense pathways in *Arabidopsis thaliana*. // *Molecular Plant-Microbe Interactions*. - 2008. - №21. - С. 208–218.
5. El-Tarabily K., Alkhajeh A. Field performance of endophytic actinomycetes in relation to plant growth promotion and biological control of *Fusarium oxysporum* a pathogen of tomato. // *American Phytopathological Society*. - USA: 2016. - С. 55-55.
6. Schniete J.K., Cruz-Morales P., Selem-Mojica N. et al Expanding primary metabolism helps generate the metabolic robustness to facilitate antibiotic biosynthesis in *Streptomyces*. // *MBio*. - 2018. - №9.
7. Jones, S., Pham, C., McKillip, J., Zambri, M., Carlson, E., and Elliot, M. *Streptomyces* volatile compounds influence exploration and microbial community dynamics by altering iron availability. // *BioRxiv*. - 2018.
8. Fernanda J. Calderón-de la Sancha, Ulises Carrasco-Navarro, Gerardo Santander, Javier Barrios-González & Armando Mejía Novel antimicrobial activity of protein produced by *Streptomyces lividans* TK24 against the phytopathogen *Clavibacter michiganensis* // *Archives of Microbiology*. - 2022. - №204.
9. Manulis S., Shafrir H., Epstein E., Lichter A., Barash I. Biosynthesis of indole-3-acetic acid via the indole-3-acetamide pathway in *Streptomyces* spp. // *Microbiology*. - 2010. - №140. - С. 1045–1050.
10. Law J.W.F. et al. A Review on Mangrove Actinobacterial Diversity: The Roles of *Streptomyces* and Novel Species Discovery // *Progress in Microbes and Molecular Biology*. 2019. - №1.
11. Romero-Rodriguez A., Rocha D., Ruiz-Villafan Betal Carbon catabolite regulation in *Streptomyces*: new insights and lessons learned. // *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. - 2017.
12. Писаревская В.А., Павленко Е.О., Шагаев А.А., Горюнова О.Б., Марквичев Н.С. Бактерии рода *Streptomyces* spp. – основа для создания инновационного препарата ВЕРИВЕР // *Гавриш*. - 2024. - №2. – С. 35-39.
13. E. B. Shirling and D. Gottlieb. Methods for characterization of *Streptomyces* species 1 // *International journal of systematic and evolutionary microbiology*. 1966.
14. Гашевская А.С. Потенциометрический и карбазол-серный методы определения галактуроновой кислоты в растительных полисахаридах // *Успехи современного естествознания*. - 2016. - № 2. - С. 9–1.
15. Лабораторный практикум по общей микробиологии / Н.Б. Градова и др. - М.: ДеЛи принт. 2001. С. 131.

УДК 661.183.7 : 531.3

Петров А.С., Скрыпкин К.И., Курилкин А.А., Нистратов А.В.

Модифицирование силикагелей продуктами пиролиза растительного сырья и трансформаторного масла

Петров Андрей Сергеевич – студент 4 курса бакалавриата группы Э-41 факультета биотехнологии и промышленной экологии.

Скрыпкин Кирилл Ильич – студент 4 курса бакалавриата группы Э-41 факультета биотехнологии и промышленной экологии.

Курилкин Александр Александрович – старший преподаватель факультета биотехнологии и промышленной экологии, кандидат технических наук

Нистратов Алексей Викторович – доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии, кандидат технических наук

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрены процессы модификации силикагелей продуктами пиролиза растительного сырья и трансформаторного масла. Получены кинетические кривые адсорбции паров бензола и воды из воздуха. Установлено, что при модификации путем добавления растительного сырья сорбционные свойства силикагелей не улучшаются. При использовании трансформаторного масла определено улучшение гидрофобности в два раза.

Ключевые слова: силикагель, адсорбция, модификация силикагеля

Modification of silica gels by pyrolysis products of vegetable raw materials and transformer oil

Petrov A. S., Skrypkin K. I., Kurilkin A. A., Nistratov A. V.

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

The article discusses the processes of modification of silica gels by pyrolysis products of vegetable raw materials and transformer oil. Kinetic curves of benzene and water vapor adsorption from air are obtained. It was found that when modified by adding vegetable raw materials, the sorption properties of silica gels do not improve. When using transformer oil, a 2-fold improvement in hydrophobicity was determined.

Keywords: silica gel, adsorption, modification of silica gel

Введение

Одна из проблем современности растущее количество отходов различных отраслей промышленности. Необходим поиск и разработка новых перспективных методов утилизации отходов, внедрения их в циклы производства с целью получения полезных продуктов. В статье рассматривается возможность улучшения сорбционных свойств, снижения гидрофильности силикагелей марок КСМ и КСКГ термическим методом с отходом пищевой, целлюлозной и энергетической промышленности – рисовой шелухой, сосновыми и березовыми опилками и трансформаторным маслом, соответственно.

Силикагель – это безводный гель кремниевой кислоты, общая формула: $x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Широкое применение силикагель находит в осушке воздуха, благодаря гидроксильным группам в составе сорбента, а также в поглощении паров органических веществ. Силикагели не менее востребованы как носители катализаторов в промышленности [1].

В XX веке рассматривались варианты модификации силикагеля для достижения гидрофобности. Перспективный метод был предложен Неймарком И.Е. – замена гидроксильных групп на атом водорода, что позволило исключить влияние водородных связей в механизме сорбции, как следствие, снижено поглощение воды [1]. При обзоре

литературы не было найдено свидетельств о развитии метода.

В 2006 году предлагался метод получения водостойких силикагелей на основе связующих глин. В результате исследований был получен адсорбент на основе шихты со связующей глиной, обладающий инертностью к воде, однако сорбционные свойства продукта значительно ниже исходного [2].

Важной задачей современных исследований в области модификации силикагелей является улучшение их сорбционных свойств. [3-4].

Также предлагаются исследования, нацеленные на принципиально новое использование силикагелей: привитые на сорбент аминокислоты могут позволить проводить экспресс-анализ ионов металлов в водной среде [5].

Проблема утилизации растительных отходов существует уже длительное время и до сегодняшнего дня остается актуальной. Отходы древесины возникают главным образом в результате деятельности лесоперерабатывающих комбинатов. В древесине содержится до 50% углерода. Но ввиду низкого содержания азота (до 0,3% масс.) использование древесных отходов в сельскохозяйственном секторе в роли удобрения не является эффективным [6].

Обрабатывающие заводы, занимающиеся переработкой риса, сталкиваются с проблемой

утилизации рисовой шелухи. В процессе переработки 50 килограммов сырого риса в среднем образуется 10 килограммов рисовой шелухи. Таким образом, при годовом урожае в 1 миллион тонн риса образуется около 200 тысяч тонн рисовой шелухи. При насыпной массе 140 кг/м^3 это составляет $1,4 \text{ млн м}^3$. Даже после сжигания шелухи образуется $0,14 \text{ млн м}^3$ золы [7].

Трансформаторное масло – продукт нефтеперерабатывающей промышленности, является средой для работы трансформаторов в энергетической промышленности [8]. К рассматриваемому сырью предъявляется множество требований, связанных с эксплуатационными свойствами, однако масло подвергается процессам старения и окисления [9-10]. Зачастую для очистки масел от окислов в процессе работы используют силикагели крупного зёрнения, которые также являются отходом эксплуатации, что обуславливает выбор марки силикагеля КСКГ.

Вышеперечисленные факторы обуславливают актуальность проблемы и делает необходимым поиск новых эффективных технологий улучшения свойств силикагелей и переработки растительного сырья. Внедрение новых технологий переработки растительных отходов позволит не только снизить объемы образования и размещения отходов, но и сделать шаг к поиску новых сырьевых источников и реализации принципа Zero Waste.

Экспериментальная часть

Основной целью данной работы являлось изучение процессов пиролиза силикагеля с растительным сырьем и трансформаторным маслом в разных соотношениях, сравнение полученных эффективностей в различных условиях проведения эксперимента, а также определение наиболее эффективных методов улучшения адсорбционных свойств силикагеля.

Объектом исследования является силикагель марки КСМ. В качестве добавки использовалось растительное сырье, а именно опилки березы, сосны и рисовая шелуха, и трансформаторное масло. На основании данных пиролиза и изучения кинетики адсорбции паров из воздуха на образец, проводимых в лаборатории активированных углей и адсорбентов РХТУ им. Д. И. Менделеева определено, что наилучшие результаты, среди растительного сырья, показывают образцы пиролиза силикагеля и березовых опилок.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полученных образцов и чистого силикагеля после пиролиза, смоделированные по модели Лагергрена.

Первая группа образцов (БО, РШ, СО) была получена путем пиролиза в муфельной печи при 500°C , с выдержкой 30 минут. Вторая группа образцов (БО 1:1, БО 1:2) были получены тем же методом, но при выдержке 120 минут, чтобы проверить влияние времени и соотношения сырья на показатели сорбции модифицированного силикагеля.

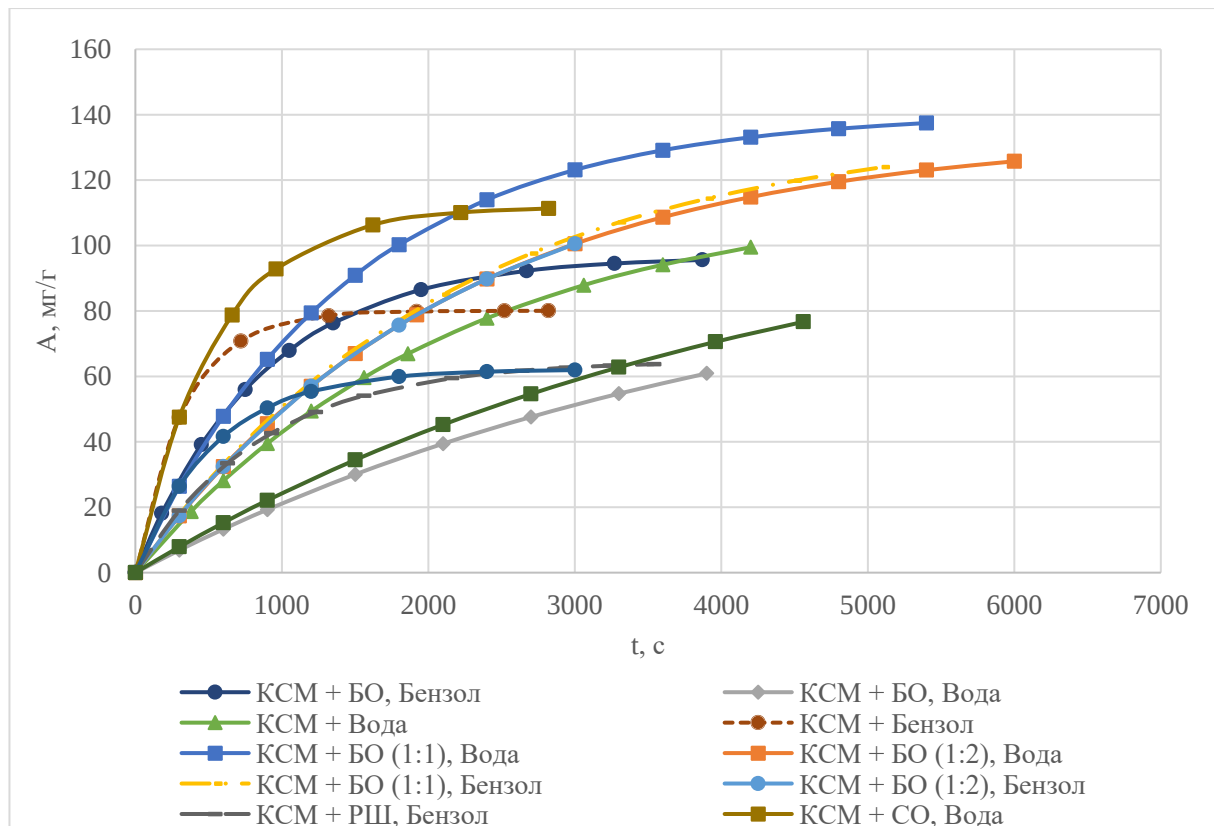


Рис. 1. Кинетические кривые образцов силикагеля и растительного сырья

По приведенным выше кривым видно, из всех образцов лучше, чем чистый силикагель, себя показывают пробы с березовыми опилками в разных соотношениях. Но даже наилучшие результаты не значительно превосходят чистый КСКМ. В связи с этим можно сделать вывод, что использование растительного сырья имеет низкую эффективность в улучшении адсорбционных свойств силикагелей.

Также был проведен опыт по определению объемов сорбирующих пор. Показатель гидрофобности полученных образцов находится в диапазоне 0,97-1,11, что несущественно в рамках проводимого эксперимента.

В табл. 1 представлены результаты сравнения статических адсорбционных свойств силикагеля при разных соотношениях и температурах пиролиза.

Табл. 1. Сравнение статических характеристик силикагелей при различных условиях

Соотношение КСКГ:ТМ	Температура, °С	V_{S, H_2O} , см ³ /г	V_{S, C_6H_6} , см ³ /г	V_{S, CCl_4} , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	Показатель гидрофобности ($V_{S, C_6H_6} / V_{S, H_2O}$)
2:1	450	0,333	0,836	0,876	0,863	2,51
	475	0,296	0,921	0,903	0,870	3,11
	500	0,247	0,935	0,943	0,971	3,79
1:1	450	0,266	0,867	0,852	0,801	3,26
	475	0,276	0,918	0,902	0,890	3,33
	500	0,509	0,901	0,911	0,921	1,77
1:2	450	0,302	0,835	0,821	0,851	2,76
	475	0,221	0,864	0,829	0,856	3,91
	500	0,215	0,873	0,857	0,866	4,06
КСКГ исх.	-	0,476	0,947	0,928	1,09	1,99

При использовании КСКГ, модифицированного трансформаторным маслом, определены объемы сорбирующих пор для соотношений 2:1, 1:1, 1:2 (КСКГ:ТМ) в диапазоне температур 450-500 °С. Наиболее интересными вариантами являются модификации, приготовленные соотношение 2:1 и 1:2 при 500 °С (скорость нагрева 10 °С/мин, время выдержки 30 мин при 500 °С).

Лучшие показатели представлены для смеси в недостатке трансформаторного масла. Наблюдается снижение сорбции по воде в 2 раза. Отмечается сохранение исходных свойств по органическим соединениям.

На рис. 2 представлено сравнение объема сорбирующих пор для вариантов 2:1 и 1:2 при 500 °С и исходного КСКГ.

В ходе оценки полученных адсорбентов в динамических условиях было выявлено, что вариант в избытке трансформаторного масла (1:2) не поглощает пары бензола, вероятно из-за заполнения пор маслом и продуктами пиролиза.

На рис. 3 представлены результаты сравнения изотерм адсорбции по бензолу исходного КСКГ с модифицированным.

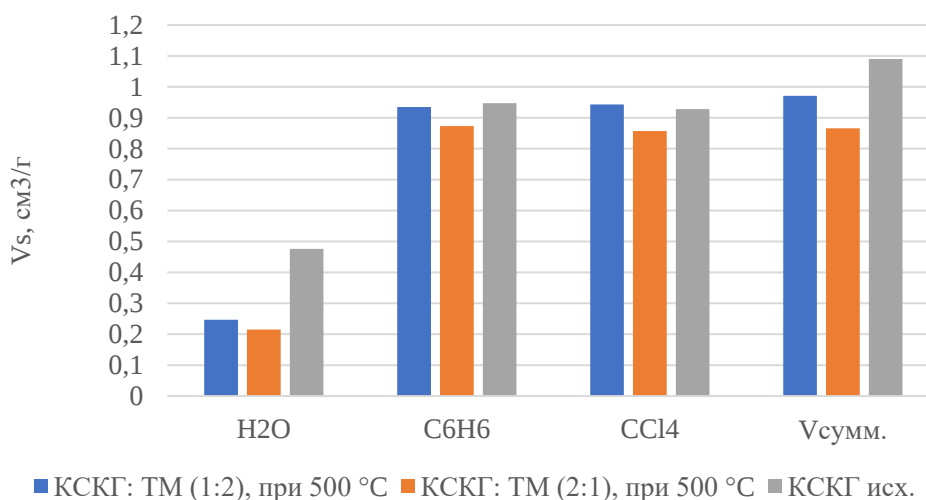


Рис. 2. Сравнение объема сорбирующих пор модификаций и исходного силикагеля

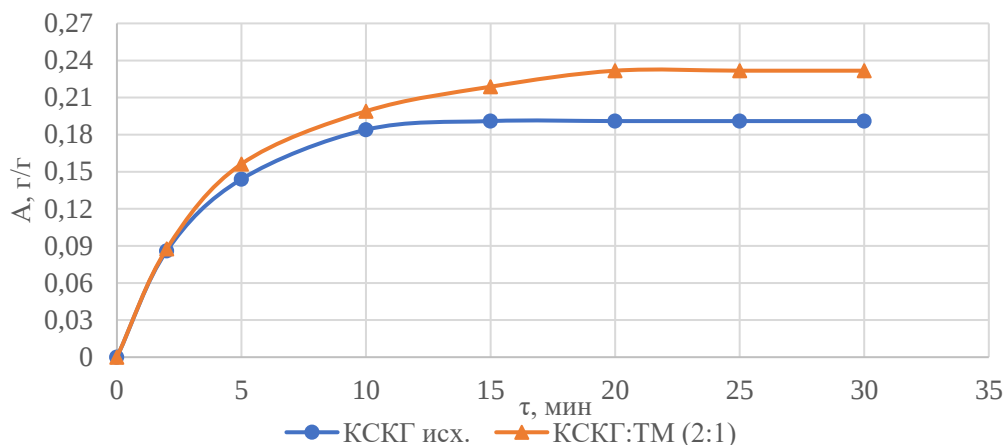


Рис. 3. Сравнение изотерм адсорбции при комнатной температуре

Из представленного графика видно, что максимальное значение адсорбции для модифицированного силикагеля на 20% выше исходного сорбента.

Заключение

По итогам эксперимента видно, что полученные образцы КСМ с растительным сырьем при разных соотношениях не имели ожидаемых показателей и сорбционные свойства, при этом индикатор гидрофобности оказался в диапазоне 0,97-1,11, что не является удовлетворительным результатом.

Напротив, при применении в качестве исходного сырья трансформаторного масла отмечено улучшение гидрофобности КСКГ в 2 раза, показатель гидрофобности варьируется от 1,7 до 4. Для наилучшего варианта (2:1, 500 °С) адсорбционная емкость по бензолу повысилась на 20%.

Предложенный вариант модификации силикагеля трансформаторным маслом в качестве сырья является перспективным методом обработки отходов энергетической и нефтяной промышленности, где силикагели используются для очистки масел, что соответствует принципу Zero waste и может использоваться как дополнительный продукт для предприятий.

Список литературы

1. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применения. – Киев: Изд-во Наукова думка. 1973. – 200 с.
2. Ульянова М. А., Гурова А. С., Шредер В. Е. Водостойкие силикагели и области их применения // Вестник ТГТУ. - 2006. - №1. - 83-91 с.
3. Arakaki, L.N.H. Ethylenimine anchored on thiol-modified silica gel surface – adsorption of divalent cations and calorimetric data / L.N.H. Arakaki, L.M. Nunes, J.A. Simoni, C. Airolidi // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. V. 228. P. 46–51
4. Prado A.G.S. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes / A.G.S. Prado, J.A.A. Sales, R.M. Carvalho, J.C. Rubim, C. Airolidi // Journal of NonCrystalline Solids. 2004. V. 333. P. 61–67
5. Диденко Т.А., Вережкина О. А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами // ОНВ. - 2013. - №3. - 44-47 с.
6. Перспективы использования древесных отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ztbo.ru/o-tbo/lit/problemi-rekultivacii-otxodov/perspektivy-ispolzovaniya-drevesnykh-otkhodov> - (Дата обращения - 26.05.2024).
7. Утилизация рисовой шелухи [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pirolizeco.ru/utilizaciya-risovoj-sheluhi/#30> – (Дата обращения - 26.05.2024).
8. Михеев Г.М. Трансформаторное масло. Учеб. пособие. - Чебоксары: Чувашский институт, 2003. - 148 с.
9. ГОСТ 982-80. Масла трансформаторные. Технические условия. - М.: Статинформ, 2011. - 6 с.
10. Ризванова Г. И., Гафиятуллин Л. Г., Гарифуллин М. Ш., и др., Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации // Известия вузов. Проблемы энергетики. - 2015. - №9. - 91-94 с.

УДК 66.067.8.09

Писарева А.А., Пересунько Ю.Д.

Оценка эффективности деструкции фенола пероксодисерной кислотой с применением Advance oxidation processes

Писарева Анастасия Андреевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;

anastndrvn@yandex.ru

Пересунько Юлия Дмитриевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии.

В рамках эксперимента исследован процесс очистки модельной воды от фенола (6 мг/дм³) с применением усовершенствованных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Установлено, что процессы окисления на основе сульфатных радикалов (SR-AOPs) с использованием в качестве окислителя пероксодисерной кислоты (H₂S₂O₈) позволяют окислять фенол при комбинированном воздействии температуры и ионов переходных металлов. Доказано, что использование катализатора разложения пероксодисерной кислоты на основе Fe²⁺ совместно с нагревом до 50 °C позволяет удалить из воды 56,8 % фенола.

Ключевые слова: фенол, окисление, Advanced Oxidation Processes, очистка сточных вод, сульфат-радикалы.

Investigation of the effectiveness of the destruction of phenol by peroxodisulfuric acid using Advance oxidation processes

Pisareva A.A., Peresunko Y.D.

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

As part of the experiment, the process of purification of model water from phenol (6 mg/dm³) using advanced oxidative processes (AOPs) was studied. It has been established that oxidation processes based on sulfate radicals (SR-AOPs) using peroxodiseric acid (H₂S₂O₈) as an oxidizer make it possible to oxidize phenol under the combined action of temperature and transition metal ions. It is proved that the use of a catalyst for the decomposition of peroxodiseric acid based on Fe²⁺ together with heating to 50 °C makes it possible to remove 56,8% of phenol from water.

Keywords: phenol, oxidation, Advanced Oxidation Processes, wastewater treatment, sulfate radicals.

Введение

В настоящее время одной из наиболее острых проблем в области охраны окружающей среды является образование сточных вод, содержащих трудно разлагаемые соединения, в частности фенол и его производные.

Основными антропогенными источниками поступления фенолов и его производных в поверхностные и подземные воды являются сточные воды предприятий по производству фенола кумольным методом, нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной и других отраслей промышленности, в которых содержание фенола может превышать 10-15 г/дм³ [1]. Высокая растворимость (8,3 г/дм³), незначительная способность к биодеструкции, высокая токсичность (ПДК_{рх} – 0,001 мг/дм³), способность к биоаккумуляции и биотрансформации обуславливают необходимость разработки эффективных способов очистки сточных вод от фенола.

Традиционные методы очистки сточных вод от фенола включают мембранную сепарацию, биологическое окисление, сорбцию и химическое окисление (хлор, озон, пероксид водорода и перманганат калия). Однако данные методы обладают рядом значительных недостатков и не всегда позволяют достичь необходимой эффективности или становятся нерентабельными.

Сегодня наиболее перспективными методами для очистки сточных вод от устойчивых к биологическому окислению органических веществ считаются АОП (Advanced Oxidation Processes) [2]. В процессах

усовершенствованного окисления разрушение загрязняющих веществ происходит за счет свободных радикалов, благодаря чему достигается высокая эффективность очистки [3-4]. Еще одним значительным преимуществом АОП является полная минерализация поллютантов, исключая образование токсичных полупродуктов, что характерно для большинства традиционных окислителей [5]. Вследствие большего времени жизни и окислительного потенциала активных частиц наиболее современные разработки в области АОП относятся к процессам, основанным на действии сульфат-радикалов (SO₄^{•-}).

Обычно в качестве источника сульфат-радикалов применяется пероксодисерная кислота (H₂S₂O₈) или ее соли – персульфаты. Для активации разложения персульфат-аниона с образованием сульфат-радикалов могут применяться различные методы (фотокатализ, электрохимическое разложение, ультразвук и т.д.). Наиболее простыми способами разложения пероксодисерной кислоты являются катализ переходными металлами. Также особый интерес представляет термическое разложение, так как промышленные сточные воды часто имеют повышенную температуру [6].

Целью работы является оценка влияния температуры на эффективность деструкции фенола пероксодисерной кислотой и возможности применения гомогенного катализатора на основе Fe²⁺ для активации процесса разложения H₂S₂O₈ с образованием свободных сульфат-радикалов.

Материалы и методы исследования

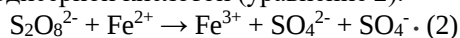
Образцы пероксодисерной кислоты для проведения исследования были получены методом электрохимического окисления насыщенного (300 – 500 г/дм³) раствора серной кислоты в РХТУ им. Д.И. Менделеева [7].

Окисление проводили на модельных растворах с исходным содержанием фенола 6 мг/дм³. Оптимальную дозу пероксодисерной кислоты определяли эмпирическим путем при повышении добавки от 2,5 до 10 мг окислителя/мг загрязняющего вещества (далее мг/мг). По завершении времени контакта (30 минут) проводили количественное определение содержания фенола экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином в соответствии с РД 52.24.480-2022.

В ходе проведения предварительных экспериментов было установлено, что без активации процесса разложения H₂S₂O₈ деструкция фенола пероксодисерной кислотой не происходит. С целью предварительной активации образования сульфат-радикалов модельный раствор был нагрет до 50 °С. Выбор метода активации обусловлен тем, что промышленные сточные воды часто имеют высокую температуру (30-80 °С). Образование сульфат-радикалов при нагревании растворов, содержащих персульфат-анион, связано использованием избыточной энергии для разрушения пероксидного мостика (уравнение 1).



Также ранее была доказана возможность повышения эффективности разложения пероксодисерной кислоты путем катализа переходными металлами [8]. Вследствие распространенности и широкого применения в Фентон-процессах, в качестве активатора разложения было выбрано железо (II). Доза Fe²⁺ варьировалась в диапазоне 0,8-3,3 мг/мг H₂S₂O₈. Образование сульфат-радикалов при добавлении в систему железа (II) объясняется явлением переноса электронов и описывается реакцией между ионами железа и пероксодисерной кислотой (уравнение 2).



Результаты и их обсуждение

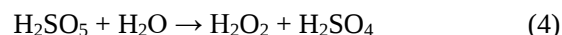
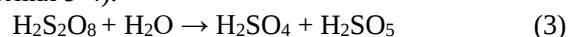
На первом этапе эксперимента была проведена оценка влияния температуры на эффективность деструкции модельного загрязняющего вещества. При постоянной температуре обрабатываемой воды (50 °С) варьировали дозу пероксодисерной кислоты. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Остаточное содержание фенола в зависимости от дозы H₂S₂O₈ (Термостатирование 50 °С)

Доза пероксодисерной кислоты, мг/мг	Остаточное содержание фенола, мг/дм ³	Степень очистки, %
2,5	5,97	0,50
5	5,65	5,83
7,5	5,42	9,67
10	5,64	6,00

Представленные в таблице 1 данные демонстрируют, что максимальное удаление фенола (9,67%) из воды достигается при дозе пероксодисерной кислоты 7,5 мг/мг. Данная эффективность очистки была признана неудовлетворительной и в дальнейших экспериментах была проведена интенсификация процесса.

Снижение эффективности при увеличении количества окислителя может быть вызвано интенсификацией гидролиза пероксодисерной кислоты, что приводит к потере целевого окислителя (уравнения 3-4).



С целью исследования возможности дальнейшего повышения степени очистки при данной температуре на последнем этапе работы была изучена возможность активации разложения окислителя с помощью добавки Fe²⁺. Результаты представлены на рисунке 1.

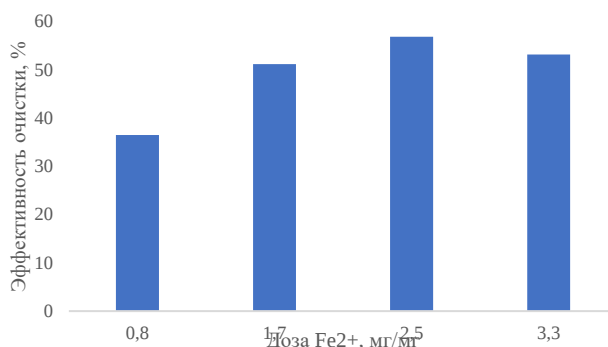
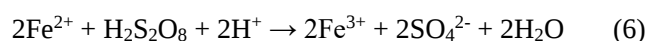
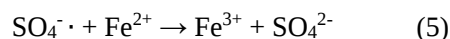


Рисунок 1. Исследование эффективности деструкции фенола при активации разложения пероксодисерной кислоты железом (II) и нагреванием

Из данных, представленных на рисунке 1, хорошо видно, что каталитическая активация пероксодисерной кислоты соединениями железа (II) в дозировке 2,5 мг/мг в сочетании с нагреванием позволяет повысить степень деструкции фенола до 56,8%.

Доказано, что дальнейшее повышение концентрации катализатора снижает эффективность очистки. Данное явление может быть объяснено ограниченным каталитическим действием ионов железа (II), находящихся в избытке, который, в свою очередь, вызывает их соединение с сульфат-радикалами или прямым окислением ионов железа пероксодисерной кислотой (уравнения 5, 6).



Заключение

По результатам экспериментов была исследована возможность окислительной деструкции фенола пероксодисерной кислотой. Было установлено, что

окисление фенола пероксодисерной кислотой не происходит без предварительной активации разложения окислителя с образованием свободных радикалов.

Полученные результаты показали, что термическое разложение $H_2S_2O_8$ с образованием свободных радикалов позволяет достичь $\approx 10\%$ деструкции фенола. Вследствие незначительной эффективности этот способ не может рассматриваться в качестве основного «активатора» разложения, что вызывает необходимость комбинации нескольких методов. Доказано, что использование в качестве катализатора Fe^{2+} совместно с нагреванием до $50^\circ C$ позволяет значительно увеличить эффективность очистки (на 47,13%).

Значительный интерес вызывает возможность проведения катализа разложения с помощью других переходных металлов, в частности титана (III), так как литературные данные позволяют выдвинуть предположение о возможности проведения активации разложения с последующей коагуляцией [9-10], что может стать потенциальным развитием данной темы.

Дальнейшее изучение свойств предлагаемого окислителя может позволить достичь большей степени очистки, что позволит рассматривать пероксодисерную кислоту в качестве перспективной альтернативы традиционным окислителям.

Научный руководитель. Аспирант кафедры промышленной экологии Любушкин Т. Г.

Список литературы

1. Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation / I. Benhamed, L. Barthe, R. Kessas [et al.] // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 187. – P. 228–237. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.016.
2. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions / A. A. Sarantseva, N. A. Ivantsova, E. N. Kuzin // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – Vol. 93, №. 13. – P. 1–6. – DOI: 10.1134/S1070363223130273.

3. Иванцова, Н. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида / Н. А. Иванцова, Е. Н. Кузин, А. А. Чурина // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2022. – Т. 22, № 3. – С. 275-281

4. Об оценке эффективности процесса высокоинтенсивного окисления / А. И. Кулебякина, В. Н. Дубровина, С. Г. Киреев [и др.] // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 2022. – Т. 4, №11. – С. 104-110.

5. Kuznetsov, V.V.; Ivantsova, N.A.; Kuzin, E.N.; Pirogov, A.V.; Mezhev, Y.O.; Filatova, E.A.; Averina, Y.M. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine Carboxamide). *Water* 2023, 15, 3370.

6. Wang, J. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants / J. Wang, S. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 334. – P. 1502–1517. – DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.

7. Абакумов, М. В. Получение пероксида водорода электрохимическим методом через пероксодисерную кислоту / М. В. Абакумов, В. Т. Новиков // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – №.6. – С.21–28.

8. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review / S. Xiao, M. Cheng, Z. Liu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 363. – P. 123265. – DOI 10.1016/j.cej.2019.123265.

9. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом / Н. Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, С. В. Азопков [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 24-27.

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

УДК 575.8

Подольская К., Баурина М.М.

Определение принадлежности микроорганизмов к систематическим группам с использованием методов анализа пангеномов

Подольская Карина – студентка 2 курса магистратуры группы МЭ-23 кафедры биотехнологии; karina74261@gmail.com

Баурина Марина Михайловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии; baurinamm@mail.ru.

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрена и подтверждена гипотеза о оптимальном межвидовом пороге средней нуклеотидной идентичности ANI. Приведен метод построения пангеномов с помощью доступных программных инструментов. Показано, что гены одного вида, как правило, имеют ANI более 95 %, в то время как гены разных видов в пределах одного рода имеют ANI менее 95 %.

Ключевые слова: ANI, пангеном, средняя нуклеотидная идентичность

Determination of microorganisms belonging to systematic groups using pangenome analysis techniques

Podolskaya K., Baurina M. M.

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

The hypothesis of the optimal interspecies threshold for the average nucleotide identity of ANI is considered and confirmed in the article. The method of pangenome construction using available software tools is given. It is shown that genes of one species, as a rule, have ANI more than 95%, while genes of different species within the same genus have ANI less than 95 %.

Key words: ANI, pangenome, average nucleotide identity

Введение

Микробные организмы населяют практически все среды на Земле и оказывают значительное влияние на биогеохимические циклы всей биосферы, отдельных экосистем и макроорганизмов внутри нее.

Микроорганизмы являются ключевыми компонентами круговорота питательных веществ, энергии и информации в экосистемах благодаря горизонтальному переносу генов (ГПГ) и молекулярной передаче сигналов. Прокариоты разлагают органические вещества и являются источником питательных веществ для других трофических уровней.

Межвидовое разнообразие микроорганизмов является результатом непрерывных процессов возникновения вариаций генома с последующим отбором и дрейфом генов. Благодаря вертикальному накоплению мутаций и горизонтальному переносу генов, вариации среди потомков одной клетки могут постоянно увеличиваться, создавая непрерывную изменчивость в бактериальных геномах. Однако, при сравнении геномных сходств у разных бактерий наблюдаются отдельные кластеры микроорганизмов, обладающих определенным специфическим генетическим сходством. Эти кластеры считаются видами бактерий [4].

Сложность микробных экосистем варьирует в широких пределах: от одновидовых до крайне разнообразных сообществ. Плотность микробных популяций также охватывает широкий диапазон: от 10^4 - 10^6 клеток/грамм в литосфере, 10^5 клеток/грамм в океане до почв – 10^8 - 10^{10} клеток/грамм и 10^{11} клеток/грамм в желудочно-кишечном тракте млекопитающих [11]. Такая плотность, в

определенной степени, приводит к тесному взаимодействию между прокариотическими видами и эукариотическими организмами в экосистеме.

Микроорганизмы образуют так называемые сообщества в своей микросреде, поскольку они взаимодействуют путем симбиоза (например, обмениваются метаболитами) или конкуренции (например, за пищу). Такое сообщество может состоять из сотен или тысяч различных видов, которые связаны между собой сложными взаимодействиями [1, 7]. Метагеном — термин, введенный в начале 2000-х г., означающий все гены в микробном сообществе. Эти гены определяют экологические функции членов сообщества через кодируемые ими белки. Таким образом, секвенирование метагенома позволяет собирать новые функциональные гены и обнаруживать перспективные белки с потенциальным применением в медицине и биотехнологии, а также понять взаимодействие микроорганизмов в различных экосистемах. Следовательно, изучение метагеномов является чрезвычайно важным аспектом для определения межвидовых границ.

С точки зрения экологии бактерии классифицируются как свободноживущие или связанные с хозяином. Виды, ассоциированные с хозяином, обычно образуют тесные симбиотические взаимодействия с макроорганизмами (более общее название — "организм-хозяин"), например, с растениями и животными. Благодаря этим симбиотическим отношениям единица "хозяин-симбионт" (также называемая метаорганизмом) считается фундаментальной единицей для многих биологических процессов. В настоящее время

признано, что взаимодействия между видами (макроорганизмом и его симбионтами) образуют сложную сеть.

Важно отметить, что ассоциированные с хозяином виды микроорганизмов могут иметь отличительные геномные особенности по сравнению со свободноживущими бактериями (например, размер генома, функциональное содержание генов и т. д.).

Как свободноживущие, так и ассоциированные с хозяином микроорганизмы часто обмениваются генетическим материалом через границы кладов в уже упомянутом процессе горизонтального переноса генов (ГПГ). Характер и результаты ГПГ у связанных с хозяином и свободноживущих видов могут различаться. В частности, виды, связанные с хозяином, обычно обмениваются генами и теряют их со временем из-за ослабления селективного давления окружающей среды, в то время как свободноживущие виды могут накапливать гены. ГПГ, по сути, приводит к циркуляции информации внутри и между экосистемами и видами. Как следствие, микробные линии взаимосвязаны генетически не только внутри, но и за границами кладов, из чего следует, что, теоретически, виды имеют доступ к почти бесконечному пулу генов, что приводит к огромному разнообразию генофонда внутри видов и между ними. Для описания этого многообразия была введена концепция пангенома.

Пангеном — это нередуцированный набор генов, присутствующих в группе геномов. Все типы живого — вирусы, прокариоты и эукариоты, — имеют пангеномы, что приводит к трудностям в разграничении видов, особенно у прокариот, из-за высокой скорости рекомбинации и ГПГ между филогенетически удаленными кладами.

Бактериальные и архейные геномы/пангеномы являются "открытыми" наборами генов, внутри которых может происходить увеличение числа генов (через горизонтальный перенос генов (ГПГ), дубликации и происхождение *de novo*) и их потеря. Характеристики генома/пангенома (размер и разнообразие) формируются под влиянием разной силы отбора в сочетании с дрейфом генов.

Многие исследования в области сравнительной геномики и метагеномики направлены на углубленное изучение внутривидового разнообразия. Однако применение терминологии и понятий из более консервативных биологических областей, таких как микробиология, остается неточным по техническим и биологическим причинам.

Проблемы, связанные с разграничением видов, также проявляются при разграничении значимых и естественных групп на внутривидовом уровне. Согласно международному кодексу номенклатуры прокариот, виды разграничиваются с помощью комбинации геномных и фенотипических признаков, однако эту информацию сложно получить, например, в рамках метагеномных исследований.

Нередуцированные наборы генов, созданные на основе метагеномных образцов, называются каталогами генов. Не избыточные наборы генов,

построенные по геномам (или изолятам), называются пангеномами. Пангеномы и каталоги генов являются полезными "инструментами" для характеристики содержания генов любой таксономической группы и метагеномных образцов, соответственно. В частности, можно охарактеризовать, какая доля пангеномов каждой таксономической группы присутствует в конкретных образцах и средах, что, в свою очередь, позволяет проводить микробиомно-геномные широкомасштабные исследования ассоциаций. Такой подход может помочь выявить геномные варианты, ассоциированные, например, с заболеваниями, связанными с микробиомом, вариантами, связанными с устойчивостью к антибиотикам и другими фенотипами

В течение многих десятилетий разграничение видов бактерий на основе сходства геномов определялось с помощью гибридизации ДНК (DNA-DNA hybridization, DDH). Сходство геномов близких видов по DDH составляет >70%. Все чаще DDH дополняется или заменяется секвенированием ДНК изолятов и сравнением средней нуклеотидной идентичности (average nucleotide identity, ANI). Средняя нуклеотидная идентичность — это мера геномного сходства на уровне нуклеотидов между кодирующими областями двух геномов. При этом, указанная степень гомологии, определенная с помощью DDH, соответствует >94% ANI в универсальном геноме и >96% в маркерных генах [5, 8]. Как и предполагалось в ранних исследованиях [2], наличие отличительной видовой границы бактерий можно определить с помощью метагеномных данных, и недавно это было подтверждено крупномасштабными исследованиями, которые определили эту границу при пороговых значениях ANI на основе целых геномов (~95%) [9] и маркерных генов (96,5%) [10], а также описали резкое снижение потока генов в основных геномах.

Несмотря на общую согласованность геномных данных ANI, определение видов бактерий и архей остается спорным: существует множество концептуальных определений "вида", а некоторые исследователи, как было упомянуто выше, вообще ставят это понятие под сомнение [6]. Биологическая и филогенетическая концепции видов наиболее применимы к бактериям и археям. Первая определяет вид как группу особей, которые могут скрещиваться между собой, получая жизнеспособное потомство, что означает возможность гомологичной рекомбинации у прокариот. Вторая же определяет вид как кладу, характеризующуюся отличительными фенотипическими свойствами. Множество потенциальных определений видов не всегда хорошо поддаются только сравнительному анализу геномов на основе ANI. Вместо этого, для оперативного определения видов, в дополнение или вместо ANI, можно использовать другие методы, например, идентификация по фенотипу, сходству универсальных однокопийных маркерных генов (например, 16S rRNA) и содержанию генов.

Изучение межвидового порога на основе ANI с использованием пангеномных данных в настоящее время является актуальным и важным для более точного определения принадлежности микроорганизмов к систематическим группам.

Экспериментальная часть

Основной целью данной работы является определение оптимального межвидового порога ANI бактериальных микроорганизмов с помощью анализа пангеномов.

Первым этапом были отобраны 50 видов бактериальных микроорганизмов, имеющих как минимум 10 полных геномов в свободном доступе на ресурсе NCBI (National Center for Biotechnology Information).

Для создания пангенома была проведена аннотация отобранных геномов. Аннотация геномов проводилась с помощью программного инструмента Prokka. Для запуска Prokka на ОС Windows было установлено программное обеспечение Docker. После установки Docker, установка Prokka выполняется через командную строку с помощью команды:

```
docker run -it -d staphb/prokka:latest /bin/bash
```

Далее в Prokka были загружены геномы для аннотации. Среди нескольких способов загрузки файлов был выбран способ напрямую из памяти компьютера. Для чего необходимые FASTA-файлы были расположены в папке пользователя и добавлены в Prokka с помощью команды:

```
docker cp [название файла] [название docker-контейнера]:/data/[название файла]
```

Загруженные файлы были доступны для аннотации. Пример команды для аннотации:

```
docker exec -it [название docker-контейнера] prokka --kingdom Bacteria --outdir [название получаемых файлов] --genus [род исследуемого микроорганизма] --locustag [префикс меток в файлах]
```

Среди полученных файлов для каждого генома были выбраны файлы с расширением *.gff. Файлы данного формата были обработаны с помощью программного инструмента Roary, запуск которого осуществлялся с помощью Google Colab. Порядок команд для запуска Roary следующий:

```
!sudo apt-get install roary
!sudo apt-get install bedtools cd-hit
ncbi-blast+ mcl parallel cpanminus
prank mafft fasttree
!sudo cpanm -f Bio::Roary
```

После выполнения этих команд в проект были добавлены файлы *.gff, относящиеся к одному виду микроорганизмов (таксономическая единица). Построение пангенома проводилось с помощью команды:

```
!sudo roary -f ./demo -e -n -v ./*.gff
```

Таким образом были получены пангеномы всех исследованных микроорганизмов.

Далее был проведен расчёт ANI с помощью blastn и сравнение между всеми генами внутри пангеномов и между пангеномами разных видов (рис.1).



Рис. 1. Определение значения нуклеотидной идентичности (ANI) ближайшего гомолога гена в пределах одного вида (красный) и между различными видами (синий)

Плотность на рис. 1 определяется как частота встречаемости гомологичных генов в долях единицы, а точка пересечения двух кривых, соответствующих сравнению значения нуклеотидной идентичности (ANI) ближайшего гомолога гена в пределах одного вида (красный) и между различными видами (синий), соответствует 95% ANI. Полученные данные согласуются и поддерживают гипотезу о межвидовом пороге ANI в 95%.

Таким образом, значение ANI можно использовать для предсказания количества видов микроорганизмов в метагеноме, оценки межвидового разнообразия, точной идентификации микроорганизмов.

Заключение

В ходе проделанной работы была использована методика для быстрого и эффективного создания пангенома из неаннотированных геномов. Подтверждение межвидового порога ANI в значении 95% расширяет использование этого подхода для точного определения вида микроорганизма, оценки видового и межвидового разнообразия исследуемых бактериальных биообъектов.

Список литературы

1. Berry D., Widder S. Deciphering microbial interactions and detecting keystone species with co-occurrence networks // *Frontiers in Microbiology*. 2014. (5). С. 219.
2. Caro-Quintero A., Konstantinidis K. T. Bacterial species may exist, metagenomics reveal // *Environmental Microbiology*. 2012. № 2 (14). С. 347–355.
3. Chivian D. [и др.]. Environmental genomics reveals a single-species ecosystem deep within Earth //

Science (New York, N.Y.). 2008. № 5899 (322). С. 275–278.

4. Chun J. [и др.]. Proposed minimal standards for the use of genome data for the taxonomy of prokaryotes // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2018. № 1 (68). С. 461–466.

5. Croxen M. A. [и др.]. Recent advances in understanding enteric pathogenic *Escherichia coli* // *Clinical Microbiology Reviews*. 2013. № 4 (26). С. 822–880.

6. Doolittle W. F. Population genomics: how bacterial species form and why they don't exist // *Current biology: CB*. 2012. № 11 (22). С. R451–453.

7. Fuhrman J. A., Cram J. A., Needham D. M. Marine microbial community dynamics and their ecological interpretation // *Nature Reviews. Microbiology*. 2015. № 3 (13). С. 133–146.

8. Goris J. [и др.]. DNA-DNA hybridization values and their relationship to whole-genome sequence similarities // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2007. № Pt 1 (57). С. 81–91.

9. Jain C. [и др.]. High throughput ANI analysis of 90K prokaryotic genomes reveals clear species boundaries // *Nature Communications*. 2018. № 1 (9). С. 5114.

10. Milanese A. [и др.]. Microbial abundance, activity and population genomic profiling with mOTUs2 // *Nature Communications*. 2019. № 1 (10). С. 1014.

11. Sender R., Fuchs S., Milo R. Revised Estimates for the Number of Human and Bacteria Cells in the Body // *PLoS biology*. 2016. № 8 (14). С. e1002533.

УДК 628.31

Саранцева А.А.

Оценка потенциала применения феррата натрия в качестве реагента-дезинфектанта для очистки сточных вод пищевых производств

Саранцева Анастасия Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; 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 отходов металлургических производств с целью получения перспективного реагента-дезинфектанта – феррата натрия. Процесс получения феррата натрия проводили электрохимическим методом по средству анодного растворения железного электрода в растворе гидроксида натрия. Произведена оценка бактерицидной способности полученного феррата натрия в процессах очистки реальной сточной воды с пищевого производства агропромышленного комплекса. По результатам эксперимента сделан вывод о высокой степени инактивации ферратом натрия различных культур микроорганизмов.

Ключевые слова: феррат натрия, электрохимический синтез, дезинфекция, пищевая промышленность

ASSESSMENT OF THE POTENTIAL OF USING SODIUM FERRATE AS A DISINFECTANT REAGENT FOR WASTEWATER TREATMENT OF FOOD PRODUCTION

Sarantseva A.A.

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

The article considers the possibilities of using waste from metallurgical industries in order to obtain a promising disinfectant reagent - sodium ferrate. The process of obtaining sodium ferrate was carried out by an electrochemical method by means of anodic dissolution of an iron electrode in a solution of sodium hydroxide. The bactericidal ability of the obtained sodium ferrate was evaluated in the processes of purification of real wastewater from food production of the agro-industrial complex. According to the results of the experiment, a conclusion was made about the high degree of inactivation by sodium ferrate of various cultures of microorganisms.

Keywords: sodium ferrate, electrochemical synthesis, disinfection, food industry

Введение

Активизация процесса урбанизации и индустриализации в России требует всё больше водных ресурсов, в результате чего значительная их часть продолжительно оказывается под серьезным негативным антропогенным воздействием. Также в результате роста городского населения и развития промышленности увеличивается спрос на пресную воду высокого качества. В связи с этим поиск высокоэффективных технологических решений для процессов водоочистки и водоподготовки является важной актуальной задачей.

Сточные воды нефтехимической, фармацевтической, пищевой и других отраслей промышленности ввиду высокого содержания органических веществ, представленных биогенными элементами (кислородом, азотом, углеродом и др.), проходят обязательную стадию глубокой биологической очистки. Симбиоз активного ила способен удалять широкий спектр органических соединений из сточных вод, однако способен создать серьезную биологическую угрозу, такую как распространение в обработанной воде патогенных форм бактерий, гельминтов и вирусов. В связи с этим неотъемлемым этапом обработки сточных вод после глубокой биологической очистки является проведение процесса дезинфекции. Данный процесс предупреждает распространение патогенных микроорганизмов [1].

В настоящее время существует множество реагентных и безреагентных методов обеззараживания сточных вод. Обработка под действием кислородсодержащих хлорпроизводных веществ, пероксида водорода, озона и УФ-излучения являются наиболее изученными и используемыми методами инактивации микроорганизмов [2]. Однако данные методы обладают рядом существенных недостатков. Так, пероксид водорода обладает высокой токсичностью (ПДК для питьевой воды для H_2O_2 составляет 0,1 мг/дм³) и высокой стоимостью [3]. Применение озона, также, как и пероксида водорода, является дорогостоящим и опасным (ПДК рабочей зоны для озона составляет 0,1 мг/м³) [4]. Хлорсодержащие реагенты характеризуются высокой нестабильностью, при обработке сточных вод с помощью хлорпроизводных веществ возможно образование вторичных высокотоксичных продуктов [5]. При обработке сточных вод ультрафиолетовым излучением стоки должны характеризоваться низкими значениями мутности и цветности, т.к. в противном случае может наблюдаться потеря эффективности обеззараживания под действием ультрафиолетовых лучей [6]. Таким образом, в настоящее время в промышленности нет универсального эффективного и безопасного метода, способного эффективно инактивировать рост микроорганизмов, следовательно, поиск новых реагентов для обеззараживания является актуальной проблемой.

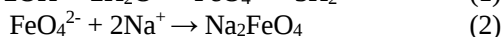
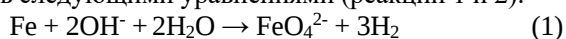
Альтернативой существующим реагентам-дезинфектантом может стать феррат натрия. Данный реагент совмещает в себе свойства окислителя, коагулянта и дезинфектанта, что делает феррат натрия универсальным реагентом для процессов водоочистки и водоподготовки. Кроме того, феррат натрия является одним из наиболее безопасных реагентов, поскольку он не горюч и не образует взрывоопасных соединений при смешивании с другими веществами.

Основной целью данной работы являлась оценка возможности применения феррата натрия в процессах инактивации микроорганизмов на реальной сточной воде предприятия пищевой промышленности. Использование феррата натрия в качестве реагента-дезинфектанта позволяет провести эффективную очистку сточных вод, не сопровождается образованием токсичных продуктов реакции (в водной среде феррат-анион разлагается с образованием гидроксида железа) [7]. Также использование феррата натрия выгодно с экономической и экологической точки зрения, так как в качестве сырья для получения реагента используются отходы металлургических производств.

Объекты и методы исследования

На данный момент времени известно три способа получения феррата натрия: процесс можно проводить методами сухого и мокрого окисления, а также электрохимическим окислением. Наиболее распространённым среди них является последний, так как данный метод обеспечивает высокий выход продукта, при этом не требует высоких затрат на аппаратное оформление [8].

Получение феррата натрия в соответствии с данным методом подразумевает анодное растворение железа в растворе щелочи, данный процесс можно описать следующими уравнениями (реакции 1 и 2):



В ходе данной работы феррат натрия проводили электрохимическим методом. Процесс растворения вели в 15 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 30 минут, до начала снижения плотности тока из-за пассивации электродов. Для подачи на электрические цепи нагрузки использовали блок питания Ya Xun PS-305D, при этом значения вольтметра и амперметра задали равными 5 А и 10 В соответственно.

В качестве объекта исследования для оценки дезинфицирующих свойств феррата натрия была использована сточная вода после биологической очистки с пищевого агропромышленного комплекса. В состав рассматриваемой воды входит сообщество различных микроорганизмов, в который также входят такие условно-патогенные микроорганизмы как:

общие колиформные бактерии (обобщённые группы видов *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* и др.), виды стафилококков, сальмонелл и энтерококков.

Для проведения дезинфекции сточной воды без предварительной подготовки в неё вносили растворы феррата натрия с различным процентным содержанием к общему объёму, выдерживали при температуре 20 °С на горизонтальном шейкере при 120 об/мин в течение 60 минут, после чего проводили высев 10 мл пробы с помощью мембранных фильтров в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 34786-2021 на следующие твердые питательные среды: XLD-агар (для определения общих колиформных бактерий), маннит-солевой агар (для определения стафилококка), висмут-сульфит-ГРМ агар (для определения сальмонелл) и энтерококк агар (для определения энтерококков).

Образцы на чашках Петри после обеззараживания инкубировали в термостате при температуре 37±1°С. По истечении 24 часов проводился подсчет колониеобразующих единиц на мл (КОЕ/мл) с целью определения остаточного содержания микроорганизмов.

Обсуждение результатов

На начальном этапе исследования проводили определение вида культур, содержащихся в сточной воде. Было определено присутствие в исследуемой сточной воде следующие бактерии: ОКБ, стафилококки, сальмонеллы и энтерококки. Присутствие каждого вида было определено как >100 КОЕ/мл.

На следующем этапе эксперимента непосредственно проводилось исследование бактерицидной способности феррата натрия на сточной воде пищевого производства. На основании полученных данных были сформированы таблица 1. Внешний вид образцов представлен на рисунке 1. На основании таблицы 1 и рисунка 1 можно сделать вывод о том, что при проведении обеззараживания сточных вод под действием феррата натрия наблюдается высокая эффективность инактивации широкого спектра микроорганизмов.

Результаты проведенного эксперимента говорят о том, что феррат натрия является перспективным реагентом-дезинфектантом, так как применение данного вещества обеспечивает эффективную дезинфекцию сточных вод с различными культурами микроорганизмов с высокой концентрацией. Важно отметить, что при этом доза добавляемого реагента является относительно низкой, следовательно, оказывает минимальное влияние на состав обрабатываемой воды.

Таблица 1. Определение КОЕ/мл ОКБ, стафилококков, сальмонелл и энтерококков в зависимости от процента добавки феррата натрия.

Исследуемая культура микроорганизмов	Концентрация феррата натрия, %		
	2	3,5	5
ОКБ	Рост не обнаружен	Рост не обнаружен	Рост не обнаружен
Стафилококки	>7	5	3
Сальмонеллы	0,4	0,4	Рост не обнаружен
Энтерококки	0,4	0,4	0,4

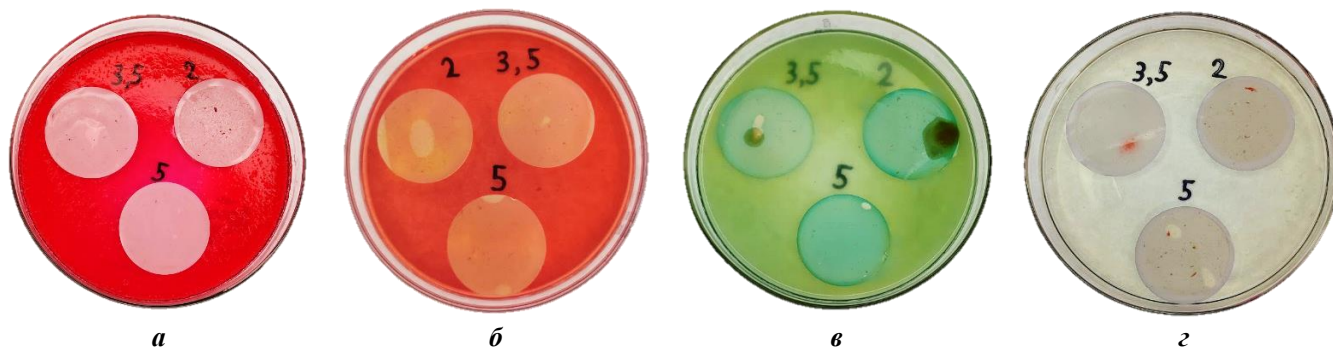


Рис. 1. Чашки Петри с исследуемой сточной водой через 24(±2) часа после обработки ферратом натрия в дозах 2; 3,5; 5%:

- а) на среде для определения ОКБ (XLD-агар);
 б) на среде для определения стафилококков (маннит-солевой агар);
 в) на среде для определения сальмонелл (висмут-сульфит-ГРМ агар);
 г) на среде для определения энтерококков (энтерококк агар).

Заключение

Полученные в ходе исследований данные позволяют сделать вывод о высокой перспективности применения феррата натрия в качестве реагента-дезинфектанта в процессах инактивации роста различных культур микроорганизм. Использование феррата натрия в процессах обеззараживания имеет множество преимуществ перед другими реагентами, обладающими бактерицидными свойствами: он является безопасным, эффективным и стабильным в жидком состоянии.

Благодаря этим свойствам, феррат натрия может быть стать прекрасной альтернативой таким классическим дезинфектантам, как озон или пероксид водорода в процессах дезинфекции стоков. Дополнительным преимуществом реагента является то что продукты окисления (гидроксид железа) являются хорошими коагулянтами [9-11].

Помимо этого, применение феррата натрия в процессе водоочистки не только позволит обеспечить высокую степень очистки, но и обеспечит сокращение объемов размещаемых на хранение отходов, а значит и существенно снизит уровень негативного воздействия полигонов на окружающую природную среду [12].

Научный руководитель: к.т.н., доцент
кафедры промышленной экологии

Кузин Евгений Николаевич

Список используемой литературы

1. Хохрякова Е.А. Современные методы обеззараживания воды / Е.А. Хохрякова – М.: Издательский центр «Аква-Терм», - 2014. – 55 с.
2. Jiao J. et al. Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Free Radicals in Advanced Oxidation Processes //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 22. – С. 8152.
3. Zaharia C. et al. Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide //Environmental Engineering and Management Journal. – 2009. – V. 8. – No. 6. – P. 1359-1369.
4. Лазарева, Т. П. Методы обеззараживания воды. Достоинства и недостатки / Т. П. Лазарева, Г. В. Макачук // Актуальные проблемы военно-научных исследований. – 2020. – № 7(8). – С. 471-476.
5. Sharma V. K. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant //Advances in Environmental Research. – 2002. – Т. 6. – №. 2. – С. 143-156.
6. Брюков М. Г. и др. Кинетика генерации озона во влажном воздухе УФ-излучением ртутной лампы низкого давления //Прикладная физика. – 2020. – №. 4. – С. 5.
7. Deng Y., Guan X. Unlocking the potential of ferrate (VI) in water treatment: Toward one-step multifunctional solutions //Journal of Hazardous Materials. – 2024. – V. 464. – P. 132920.
8. Munyengabe A., Zvinowanda C. Production, characterization and application of ferrate (VI) in water and wastewater treatments //Braz. J. Anal. Chem. – 2019. – V. 6. – No. 25. – P. 40-57.
9. Кузин, Е. Н. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства / Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т. 27, № 4. – С. 43-49.
10. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом / Н. Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, С. В. Азопков [и др.] // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 24-27.
11. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов / Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев, Н. Е. Кручинина [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 37-44.
12. 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.

УДК 661.183.2:631.561.72.544.723

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

Горючие ископаемые и растительные отходы Мьянмы как сырье для получения углеродных адсорбентов

Со Вин Мьинт – кандидат технических наук, докторант кафедры биотехнологии и промышленной экологии; sawwinmyint86@gmail.com.

Зо Е Найнг - кандидат технических наук, докторант кафедры биотехнологии и промышленной экологии; zawye7@mail.ru.

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучение целесообразности и эффективности получения углеродных адсорбентов на базе горючих ископаемых и растительных отходов Мьянмы является многообещающей перспективой для национальной экономики страны и, прежде всего, для эффективного решения разнообразных задач очистки, обезвреживания и рекуперации многочисленных сбросов и выбросов разнопрофильных производств страны.

Ключевые слова: пиролиз, парогазовая активация, активные угли, технические и структурно-адсорбционные показатели.

Myanmar's fossil fuels and plant wastes as raw materials for production of carbon adsorbents

Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N.

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

The production of carbon adsorbents from Myanmar's combustible fossil and vegetable waste as raw materials is a promising approach that offers several benefits. Commercial activated carbons are often produced from fossil coals and wood due to the simplicity of developing a porous structure during carbonization and activation processes. However, there is a growing interest in using new raw materials and biomass such as coconut shells, fruit wastes, rice husk, sawdust, and grape processing wastes, has been used as raw materials for the production of activated carbon to reduce costs and explore more sustainable options.

Key words: commercial activated carbon, absorbent, fossil and plant base waste, pyrolysis, steam-gas activation

Введение

Наиболее массовые представители растительного мира Мьянмы - леса покрывают по разным данным от 48 до 60 % её территории, находясь в основном в горных труднодоступных и малозаселённых районах. На центральной равнине страны леса почти повсеместно истреблены, а бывшие места их расположения заняты сельскохозяйственными угодьями или вторичной полупустынной растительностью (исключения составляют горные участки, образующие междуречья). Лесная флора, насчитывающая около 7 тысяч видов (в том числе свыше тысячи эндемичных) включает около 1350 видов деревьев часто весьма ценных пород, 100 видов бамбука и 840 видов орхидей [1], вносит существенный вклад в доходы государства. Доля сельскохозяйственного производства в формировании ВВП страны – 42 % [2]. В сельском хозяйстве занято 65 % населения. Главной продовольственной культурой является рис, выращивают также бобовые, кукурузу, кокосовые пальмы, сливы, масличные, сахарный тростник и другие пищевые и кормовые продукты, среди технических - джут, хлопчатник, табак, каучуконосы и ряд иных. Сбор и переработку их урожая сопровождает образование больших масс разнообразных отходов, эффективная утилизация которых практически отсутствует. Наряду с этим страна располагает значительными запасами ископаемых углей [3].

Одним из путей возможной утилизации растительных отходов является их переработка в углеродные адсорбенты, потребность в дешевых представителях которых в мире постоянно растёт. Учитывая наличие в Мьянме названной богатейшей сырьевой базы и огромную потребность в углеродных адсорбентах, а также их высокую стоимость на мировом рынке, не трудно заключить экономическую целесообразность оценки эффективности разработки базирующихся на указанных местных сырьевых источниках основ технологий углеродных адсорбентов наряду с ансамблем технических и структурно-адсорбционных показателей последних и возможных направлений их использования [4]. Для получения таких адсорбентов авторами использован ряд образцов крупнотоннажных и мало полезно используемых растительных отходов сельскохозяйственных и пищевых предприятий Мьянмы, а также ископаемые угли месторождений Калейва и Тиджит. Определённые массы названных отходов растительного сырья в стране используют в основном для кормления животных и в качестве топлива для небольших электрических генераторов и домашних нужд, ископаемые угли имеют исключительно энергетическое использование [5]. Активные угли, полученные из аналогичных растительных отходов, исследованы с различными целями [6], в частности, изучены в качестве накопителей электроэнергии [4]. При получении углеродных адсорбентов с

использованием названных сырьевых ресурсов использованы приемы физической и химической активации. Показатели целевых продуктов, полученных в лабораторных масштабах, оценены с применением традиционных для адсорбционной практики приемов и аналитических средств, соответствующих государственным стандартам РФ.

Экспериментальная часть

Среди названных крупнотоннажных отходов национальных производств Мьянмы исследованы воздушно-сухие отходы в виде рисовой шелухи (РШ), скорлупы кокосовых орехов (СКО) и косточек сливы (СКС), оболочек семян манго (ОСМ), гузапай (ГП) - полевых остатков стеблей и корневищ выращивания хлопчатника, щепы древесины железного дерева (ЖД), кожуры плодов тамаринда (КПТ) и букетов роз (БР), как одних из представителей использованной продукции цветоводства. Согласно имеющимся публикациям, многие из этих отходов пригодны для утилизации с указанной целью [6, 7]. Применение с той же целью многих видов ископаемых углей широко известно [8]. Представителями последних в работе служили образцы ископаемых углей (ИУ) месторождений Калейва (ИУ 1) и Тиджит (ИУ 2) [7, 9].

Изначально для переработки перечисленного сырья использована наиболее доступная к реализации в условиях страны вследствие своей относительной простоты технология пиролиза сырья с последующей

активацией его карбонизированных продуктов водяным паром. Рациональные условия проведения этих операций (интенсивность нагревания v , предельная температура t , длительность изотермической выдержки при ней τ и удельный расход водяного пара на единицу получаемого активного угля P) наряду с показателями выхода по отношению к сырью B , насыпной плотности d и прочности при истирании Π карбонизированных продуктов пиролиза (числитель) и активных углей (знаменатель) характеризуют данные табл. 1. Из таблицы, полученные результаты, так как, по условиям термообработки величине насыпных плотностей АУ из РШ, ГП, ОСМ и КПТ мяче чем других полученных активных углей. Этот факт уменьшается формирование структуру пор и их доступность для адсорбции микропримесей, что определяет характер применения угля.

Результаты тестирования пористой структуры и адсорбционной способности карбонизированных продуктов пиролиза сырья (числитель) и полученных на их основе активированных водяным паром материалов (знаменатель), выполненного с использованием традиционных оценок величин суммарного объема пор по воде (V_{Σ}), объемов сорбирующих пор (V_s) по парам H_2O , CCl_4 и C_6H_6 , поглощения йода (I) и красителя метиленового голубого ($МГ$), представлены в табл. 2.

Таблица 1. Условия обработки сырья и технические показатели целевых продуктов

Сырьё	Рациональные условия				Свойства продуктов		
	v , °C/мин	t , °C	τ , мин	P , кг/кг	B , %	d , кг/дм ³	Π , %
СКО	15/15	700/850	180/60	3	25,3/15,3	0,54/0,41	97,7/95,0
СКС	15/15	600/850	10/30	15	31,8/23,9	0,30/0,24	98,0/90,0
РШ	15/15	650/750	30/30	7	42,3/38,5	0,11/0,08	44,7/28,0
ЖД	15/15	550/850	60/60	5	29,3/11,7	0,21/0,17	98,0/60,0
ОСМ	10/10	600/800	30/90	5	24,1/10,1	0,12/0,14	97,0/66,8
ГП	10/5	750/800	60/45	15	26,1/19,6	0,18/0,13	86,0/53,0
КПТ	10/10	450/700	60/0	5	45,5/19,5	0,14/0,10	68,0/36,0
БР	10/10	500/600	240/0	3	40,85/15,7	0,5/0,35?	50,55/40,0
ИУ 1	10/10	750/850	60/30	1,6	57/39	0,91/0,46	86/78
ИУ 2	15/10	800/900	60/30	1,75	39/25	0,68/0,43	78/70

Таблица 2. Структурно-адсорбционные свойства полученных углеродных адсорбентов

Сырьё	V_{Σ} , см ³ /г	Величины V_s (см ³ /г) по паром			Адсорбция, мг/г	
		C_6H_6	CCl_4	H_2O	I	$МГ$
СКО	0,16/0,38	0,16/0,32	0,03/0,14	0,15/0,37	403,0/620,5	5,3/280,7
СКС	0,68/0,92	0,18/0,37	0,06/0,34	0,09/0,19	777,2/867,3	3,5/153,0
РШ	1,01/1,27	0,08/0,09	0,09/0,08	0,11/0,13	703,0/788,0	305/535,0
ЖД	0,70/1,57	0,15/0,78	0,03/0,67	0,11/0,13	412,0/981,0	3,5/400,0
ОСМ	0,87/1,25	0,17/0,31	0,05/0,31	0,13/0,15	294,0/1048,0	6,9/210,4
ГП	1,32/1,79	0,12/0,26	0,03/0,26	0,13/0,23	711,0/342,9	6,6/204,4
КПТ	0,90/1,10	0,12/0,25	0,02/0,22	0,17/0,20	420,0/450,0	331/332,0
БР	1,3/1,4	0,02/0,41	0,01/0,35	0,14/0,17	38,0/165,0	27,0/45,0
ИУ 1	0,1/1,6	0,17/0,29	0,09/0,28	0,16/0,17	150,0/423,0	25,0/278,0
ИУ 2	0,23/0,39	0,07/0,47	0,08/0,47	0,12/0,27	311/610	260/263

Данные из таблицы 2 свидетельствуют, что по величине поглощения МГ полученные активные угли образуют следующую убывающую последовательность: РШ>ЖД>СКО>КПТ>ИУ 1>ИУ 2 >ОСМ>ГП>СКС. Аналогичную последовательность для поглощения йода составляет ряд ОСМ>ЖД>СКС>РШ>СКО>ИУ 2>КПТ>ИУ 1>ГП. Для суммарного объема пор такую последовательность характеризует ряд КПТ>ИУ 1>ИУ 2>ГП, причем для величин сорбирующих пор по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола они отличны от таковой для V_{Σ} , составляя СКО>ИУ 2>ГП>КПТ>СКС>ИУ 1>БР>ОСМ>РШ>ЖД, ЖД>ИУ 2>БР>СКС>ОСМ>ИУ 1>ГП>КПТ>СКО и ЖД>ИУ 2>БР>СКС>СКО>ОСМ>ИУ 1>ГП>КПТ>РШ, соответственно. По показателю прочности при истирании их характеризует последовательность СКО>СКС>ИУ 1>ИУ 2>ОСМ>ЖД>ГП>БР>КПТ>РШ.

Заключение

Представленная информация позволяет заключить, что углеродные адсорбенты парогазовой активации, полученные из названных ископаемых углей и растительных отходов Мьянмы, имеют структурно-адсорбционные и технические показатели, ряд которых не соответствует согласно доступным источникам научно-технической информации [10] уровню таковых лучших адсорбентов на основе однотипных материалов. Тем не менее, большинство из них может представлять конкурентоспособную продукцию при организации их производства в условиях Мьянмы.

Список литературы

1. Алиев И.М., Горелов Н.А., Ильина Л.О. Экономика труда, М: Юрайт, 2016. - 478 с.
2. "Бирма - Сельское хозяйство | export.gov". www.export.gov. Проверено 20 января 2020 г.
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. Свойства адсорбентов из отходов растительного сырья и использование их для улавливания газовых выбросов, [электронный ресурс]. - режим доступа:

https://arch.kyrlibnet.kg/uploads/KNUKAMBAROVAG_B.,SARYMSAKOVSH.S.,DUJSHONBAEVAA.T.,ERNISKYZYA.2015-3.pdf (дата обращения 01.05.2024)

5. Department of Agriculture (DOA). Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Myanmar Horticultural Crops Production Report (2010-2011): [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/faoweb/docs/MM3/Statements/Myanmar.pdf (дата обращения: 27.10.2018).
6. A. Abraham, A.K. Mathew, R. Sindhu, A. Pandey, P. Binod: Potential of rice straw for bio-refining: an overview Bioresour. Technol., 215 (2016), pp. 29-36
5. Экономика Мьянмы: [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://Myanmar.mid.ru/ekonomika-myanmar> (дата обращения: 08.10.2017)
6. Со Вин Мьянт, Нанг Лин Сое, Зин Мое, Мин Тху, Мьят Мин Тху, Клушин В.Н. «Углеродные адсорбенты на базе растительных отходов Мьянмы как средства очистки производственных выбросов и сбросов», Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. No 5
7. Zaw Ye Naing, Saw Win Myint, A V Nistratov, V N Klushin, Kinetics and balance of adsorption of n-butanol from its vapor-air mixtures by activated carbon from the fossil coal of the Kalewa deposit, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science №1061, 2022, p. 1-7, doi:10.1088/1755-1315/1061/1/012032
8. Области применения Активированного угля, [электронный ресурс] режим доступа: <https://www.irimex.ru/services/catalog/aktivirovanniye-ugli-i-katalizatoriy-oblasti-primeneniya-produkcii/#:~:text=Активированные%20угли%20успешно%20применяются%20для,обратной%20промывке%20или%20регенерации%20паром.> (дата обращения 09.06.2024)
9. Зо Е Наинг, 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.
10. А.А. Курилкин, А.В. Нистратов, В.Н. Клушин, Со Вин Мьянт, А.И. Хвостова, Способ получения высококачественного углеродного материала из растительных отходов, Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin», issue № 6, т. 4, 2024, с 1-16.

УДК 620.97

Северова Н.С., Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

Предпосылки развития возобновляемой энергетики на территории республики казахстан

Северова Наталья Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: ssevnatasha@inbox.ru;

Прутских Максим Сергеевич, студент аспирантуры факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В данной работе проведены анализ и оценка предпосылок развития возобновляемой энергетики в электроэнергетическом комплексе Республики Казахстан. Проведен расчет электроэнергетических, топливных, теплоэнергетических, ресурсосберегающих, экологических, эколого-экономических и экономических потенциалов ветровой и солнечной энергетики на территории республики Казахстан.

Ключевые слова: электроэнергетический комплекс, возобновляемая энергетика, потенциалы ветровой энергетики, потенциалы солнечной энергетики

PREREQUISITES FOR THE DEVELOPMENT OF RENEWABLE ENERGY IN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Severova N.S.¹, Prutskikh M.S.¹, Ermolenko B.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This paper analyzes and evaluates the prerequisites for the development of renewable energy in the electric power industry of the Republic of Kazakhstan. The calculation of electric power, fuel, thermal energy, resource-saving, ecological, ecological-economic and economic potentials of wind and solar energy in the territory of the Republic of Kazakhstan has been carried out.

Keywords: electric power complex, renewable energy, wind energy potentials, solar energy potentials

Введение

Развитие возобновляемых источников энергии (ВИЭ) является одним из приоритетных направлений энергетической политики Республики Казахстан. Это обусловлено рядом особенностей существующего состояния энергетического комплекса республики. К ним можно отнести:

1. *Преобладающее количество тепловых электростанций.* В структуре установленных мощностей Казахстана около 80% всей выработки приходится на тепловые электростанции [1]. Стоит также отметить, что основным видом топлива на ТЭЦ в Казахстане являются местные угли. Значительные объемы угольной генерации вносят основной вклад в негативное воздействие на окружающую среду.

2. *Загрязнение окружающей среды и изменение климата.* В Казахстане выбрасывается большое количество загрязняющих веществ в атмосферу (за 2022 год выбросы CO₂ составили 245 млн. т/год [2]). Большое количество выбросов CO₂ вызывает изменения климата, связанные с повышением температуры воздуха. Так, за последние 10 лет температура воздуха повысилась на 0,32°C [3]. Рост температурных максимумов влечет за собой, например, повышенную угрозу образования опустынивания земель.

3. *Развитие промышленности – потенциальных новых потребителей электрической энергии.* В структуре экономики страны промышленность занимает значительную долю – около трети (34,5%) [4], в основном это горнодобывающий и

обрабатывающий сектор. Черная и цветная металлургия потребляют более половины (56,5%) всей выработанной электроэнергии в Казахстане [5]. За последние годы были реализованы масштабные проекты в области промышленности, направленные на модернизацию существующих предприятий и создание новых. Это благоприятно сказывается на экономике страны, но создает проблемы для электроэнергетической отрасли, вызывая дефицит электроэнергии. Так, по предварительным прогнозам Министерства энергетики Казахстана как минимум до 2029 года будет наблюдаться дефицит электроэнергии в республике в размере 5.5 млрд. кВт*ч [6].

4. *Большие территории и распределенная инфраструктура.* Из-за того, что Казахстан обладает большой территорией (около 2700 тыс км²) с большими расстояниями между населенными пунктами, а также некоторыми географическими и климатическими особенностями, инфраструктура энергетического сектора не всегда может эффективно обеспечить надежную поставку топлива для выработки электроэнергии в различные регионы республики. Это приводит к неравномерному распределению энергетических ресурсов между потребителями, то есть некоторые регионы могут испытывать дефицит энергии, в то время как другие имеют избыток. Также затрудняется развитие централизованного электроснабжения.

Эти и другие факторы актуализируют развитие возобновляемой энергетики на территории

Республики Казахстан. ВИЭ могут помочь снизить зависимость от традиционных источников энергии, таких как уголь и газ и обеспечить устойчивое развитие страны. В том числе, возобновляемые источники позволяют снизить выбросы вредных веществ в атмосферу и улучшить экологическую обстановку.

Для оценки возможности замещения энергетического оборудования, работающего на ископаемом топливе, на возобновляемые источники, а также ресурсосберегающей, экологической и экономической эффективности необходимо рассчитать потенциалы ветровой и солнечной энергетики в рассматриваемых точках региона.

Оценка потенциалов ветровой энергетики на территории Казахстана

Для расчета ветрового и солнечного потенциала на территории Казахстана использовались исходные данные из программы NASA POWER. Была взята почасовая метеорологическая статистическая информация спутниковых измерений о скоростях ветра на высоте 50 м над поверхностью земли и уровне инсоляции на 1 м² горизонтально расположенной поверхности в узловых точках с шагом 0.25 градуса по меридиану и 0.5 градуса по параллели. Таким образом было получено 4918 точек с для каждого часа за 11 лет. Обработка этих данных соответствующим образом позволила определить электроэнергетические потенциалы.

Для расчета энергетических потенциалов ветра необходимы данные о распределении вероятностей скоростей ветра. Расчет электроэнергетического потенциала предполагает под собой вычисление функции Вейбулла:

$$f(u) = \frac{K}{A} \cdot \left(\frac{u}{A}\right)^{K-1} \cdot e^{-\left(\frac{u}{A}\right)^K}$$

Для начала были выделены интервалы градации скоростей ветра от 0 до 26 м/с с шагом 2 м/с. Затем для каждого часа в течение суток была найдена вероятность появления ветра в каждом из интервалов скоростей. Далее методом наименьших квадратов были найдены величины A и K для каждого часа. Для дальнейшего расчета была использована средне арифметическая почасовых значений K_{ср}. Для нахождения потенциалов на разных высотах пересчитывался параметр A. В нашем случае расчет производился для таких установок, как Gamesa G128-5.0 MW для высоты 120 и 140 метров, а также для KWT 300, высотой 41,5 метра и Enercon E-33/300 высотой 30 метров. Для расчета A на другой высоте также требуется коэффициент шероховатости подстилающей поверхности. Для этого территория Казахстана была поделена на условные прямоугольники, что позволило присвоить для каждой точки свой коэффициент поверхности.

Почасовой электроэнергетический потенциал - количество электрической энергии в кВт·ч, получаемой при использовании кинетической энергии ветра ежечасно. Они оценивались перемножением для каждого интервала скорости

кривых мощностей каждой ветроустановки на значение функции Вейбулла той же скорости, затем все полученные данные складывали между собой. Суточные электроэнергетические потенциалы найдены путем сложения всех почасовых потенциалов, месячные – умножением суточных на число дней в месяце, а годовые – суммой месячных потенциалов.

Топливный потенциал является обобщенным показателем расхода энергии. Измеряется в тоннах условного топлива. Для расчета топливного потенциала необходимо значение электроэнергетического потенциала в МВт·ч умножить на переводной коэффициент 0.3445.

Теплоэнергетический потенциал показывает количество тепловой энергии в Гкал, которое можно произвести путем преобразования ветровой энергии в тепло. Рассчитывался путем деления на переводной коэффициент, равный 0.1486.

Потенциал ресурсосбережения позволяет оценить количество таких видов топлива, как газ, мазут, дизельное топливо и уголь в натуральном выражении (т/год, 1000 м³/год), которое пришлось бы использовать при получении энергии традиционными методами в количестве, соответствующем ветроэнергетическому потенциалу. Он рассчитывался путем деления топливного потенциала на переводной коэффициент, причем для каждого вида топлива он свой.

Экологический потенциал представляет собой данные о том, какие выбросы и какое их количество (т/год) можно предотвратить, используя возобновляемые источники энергии вместо сжигания газа, мазута, угля, дизельного топлива в количестве, соответствующем ветроэнергетическому потенциалу. Для его расчета использовались ресурсосберегающие потенциалы. Полученное количество каждого из видов топлива было пересчитано на локальный (в тоннах СО эквивалента) и глобальный уровень (в тоннах СО₂ эквивалента). Для расчета выбросов, возникающих при сжигании потребляемого ресурса в тоннах СО эквивалента, использовались количество сжигаемого топлива, коэффициент относительной агрессивности вещества и количество выбросов при сжигании 1 топлива. В тоннах СО₂ получили значения путем умножения на переводной коэффициент для каждого вида топлива.

Эколого-экономический потенциал соответствует величине предотвращенного ущерба от локальных выбросов, а также размеру квоты, которую можно продать за выброс парниковых газов, который тоже удалось избежать.

Экономический потенциал представляет собой стоимостное выражение (руб./год) объема традиционных видов топлива, затрачиваемых для выработки тепловой и электрической энергии, которые соответствуют ветроэнергетическому потенциалу. Рассчитывался путем умножения потенциала ресурсосбережения на средняя планово-заготовительная цена для 1 тонны угля, мазута и 1 м³ газа.

Для расчета часовых энергетических потенциалов солнца на м^2 были найдены средние значения инсоляции для каждого часа и умножены на коэффициент полезного действия для солнечной панели. Была выбрана солнечная батарея модели NVL-455/HJT, КПД которой составляет 20,29%. Также были найдены суточные, месячные и годовые электроэнергетические потенциалы по такой же методике, как и для ветровых потенциалов. Эти потенциалы были дополнительно пересчитаны на площадь солнечной панели. Остальные потенциалы (топливные, теплоэнергетические, ресурсосберегающие, экологические, эколого-экономические и экономические) были рассчитаны так же, как для ветровой энергетики.

Расчеты потенциалов представлены для 2-ух выбранных точек в западной и восточной части Казахстана. Почасовые электроэнергетические потенциалы в холодном месяце года (январе) и

жарком (июле) для ветроустановок высотой 120 и 140 м представлены на рисунке 1. Месячные и суточные электроэнергетические W , теплоэнергетические Q и топливные M потенциалы на км^2 и на установку представлены на рисунке 2.

Самые высокие потенциалы ветровой энергетики для всех точек и высот в течение дня наблюдаются, примерно, в 16 часов. Также, по графикам можно сделать вывод, что потенциалы для ветроустановок высотой 140 м больше, чем 120 м, при этом наибольшие потенциалы наблюдаются в январе в западной части страны за счет большей скорости ветра. По рисунку 2 можно сделать вывод, что месячные электроэнергетические, топливные и тепловые потенциалы наибольшие, все также, для ветроустановок высотой 140 м в западной части страны. Результаты расчетов годовых потенциалов ветровой энергетики приведены в таблице 1.

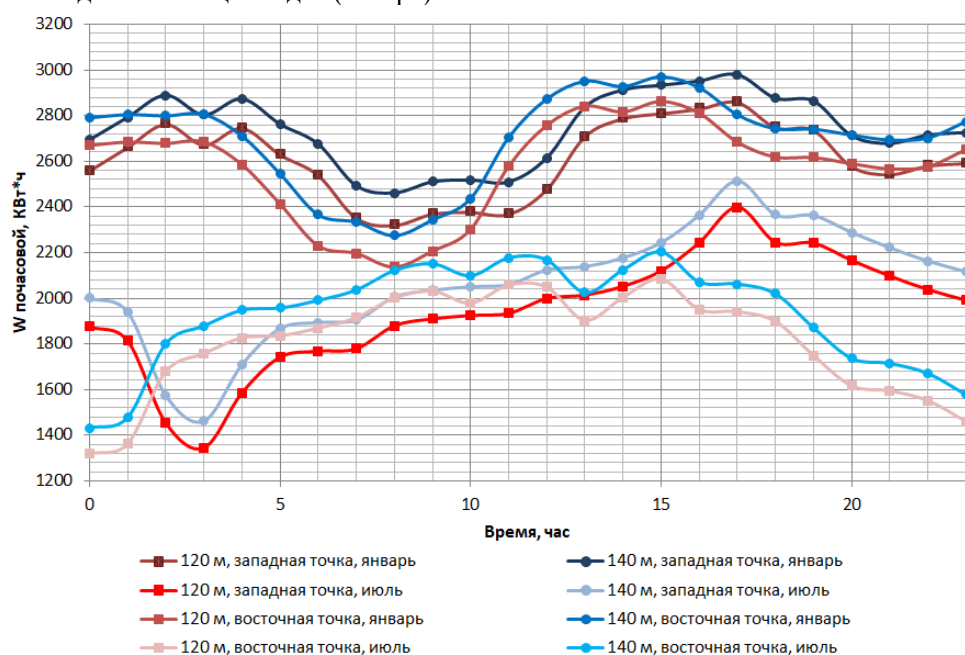


Рисунок 1. Почасовые электроэнергетические потенциалы ветровой энергетики в январе и июле

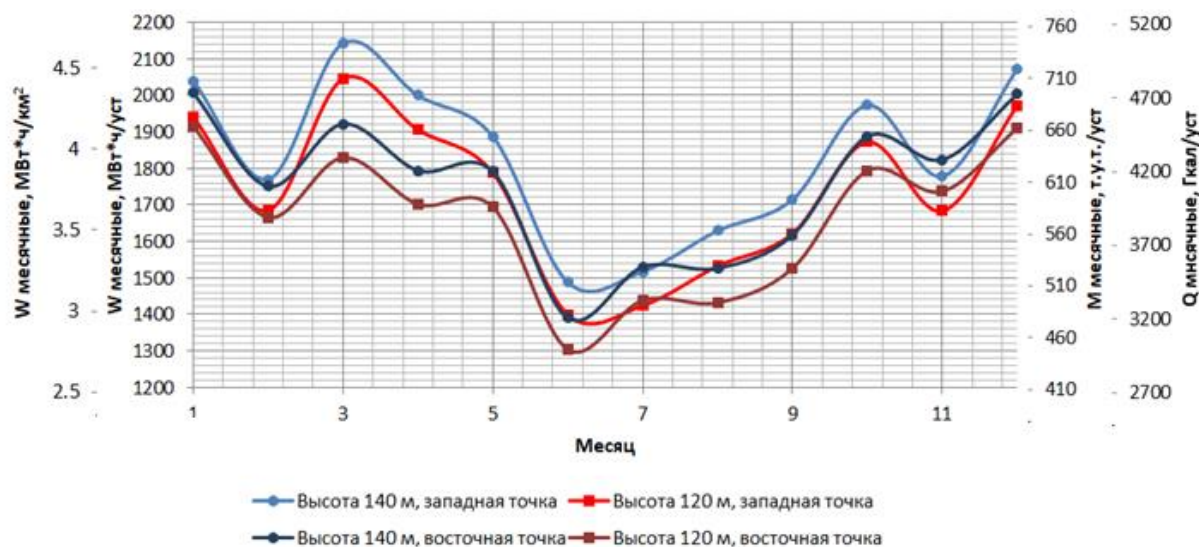


Рисунок 2. Месячные электроэнергетические, топливные и теплоэнергетические потенциалы ветровой энергетики

Таблица 1. Годовые потенциалы ветровой энергетики в западной и восточной части Казахстана

Точка	Западная (48.818611 с.ш., 50.493611 в.д.)				Восточная (48.068611 с.ш., 81.493611 в.д.)			
Потенциал\высота	30 м	41.5 м	120 м	140 м	30 м	41.5 м	120 м	140 м
Электроэнергетические потенциалы								
W (год.ветр.эл.эн.пот.), кВт*ч/уст.	641719	667711	20864646	22009963	617329	641243	19945042	21039784
W (год.ветр.эл.эн.пот.), кВт*ч/км ²	21048	23289	45484	47981	20248	22366	43480	45867
Годовые топливные потенциалы								
M_q год.ветр.топл.пот., т.у.т./уст.	221	230	7188	7582	213	221	6871	7248
Теплоэнергетические потенциалы								
Q_q год.ветр.теплоэн.пот., Гкал/уст.	1488	1548	48371	51026	1431	1487	46239	48777
Ресурсосберегающие потенциалы								
M_q ветр.пот.сб.пр.газ, тыс. м ³	192	199	6229	6571	184	191	5954	6281
M_q ветр.пот.сб.топ.маз., т	161	168	5247	5535	155	161	5016	5291
M_q ветр.пот.сб.экиб.угля, т	352	366	11446	12074	339	352	10941	11542
Экологические потенциалы								
$M_q^{усл.ЗВ.газ}$, т CO ₂ -экв/Г	28	29	905	954	27	28	865	912
$M_q^{усл.ЗВ.маз}$, т CO ₂ -экв/Г	551	573	17909	18892	530	550	17120	18059
$M_q^{усл.ЗВ.экиб.угля}$, т CO ₂ -экв/Г	4868	5065	158282	166971	4683	4865	151305	159611
$M_q^{усл.ЗВ.газ}$, т CO ₂ -экв/Г	383	399	12457	13141	369	383	11908	12562
$M_q^{усл.ЗВ.маз}$, т CO ₂ -экв/Г	484	504	15740	16604	466	484	15046	15872
$M_q^{усл.ЗВ.экиб.угля}$, т CO ₂ -экв/Г	915	952	29759	31392	880	915	28447	30008
Эколого-экономические потенциалы								
$C_q^{атм.газ}$, руб	1557	1620	50514	53392	1498	1556	48383	51038
$C_q^{атм.маз}$, руб	3403	3541	110635	116708	3273	3400	105759	111564
$C_q^{атм.экиб.угля}$, руб	21964	22853	714123	753323	21129	21947	682648	720118
Экономические потенциалы								
$C_q^{пот.сб.газ}$, руб	807086	839775	26241333	27681792	776410	806487	25084753	26461603
$C_q^{пот.сб.маз}$, руб	3788082	3941509	123164421	129925256	3644103	3785273	117735984	124198266
$C_q^{пот.сб.экиб.угля}$, руб	528039	549426	17168480	18110905	507969	527647	16411784	17312592

Расчеты потенциалов солнечной энергетики аналогично ветровой представлены для 2-х выбранных точек в западной и восточной части Казахстана (см. рисунок 3, 4).

По рисунку 3 видно, что самые высокие часовые электроэнергетические потенциалы летом наблюдаются в западной части страны, при этом в зимний месяц, январь, потенциал больше в восточной зоне.

Сравнивая рисунки 2 и 4 можно сделать вывод, что месячные электроэнергетические потенциалы на км² солнечной энергетики в разы больше, чем ветровой. Топливные и теплоэнергетические потенциалы солнечной энергии в восточной и западной точке практически не отличаются.

Результаты расчетов годовых потенциалов солнечной энергетики приведены в таблице 2.

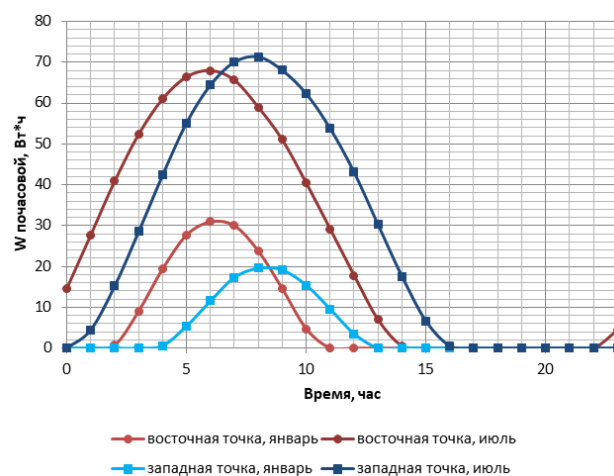


Рисунок 3. Почасовые электроэнергетические потенциалы солнечной энергетики в январе и июле

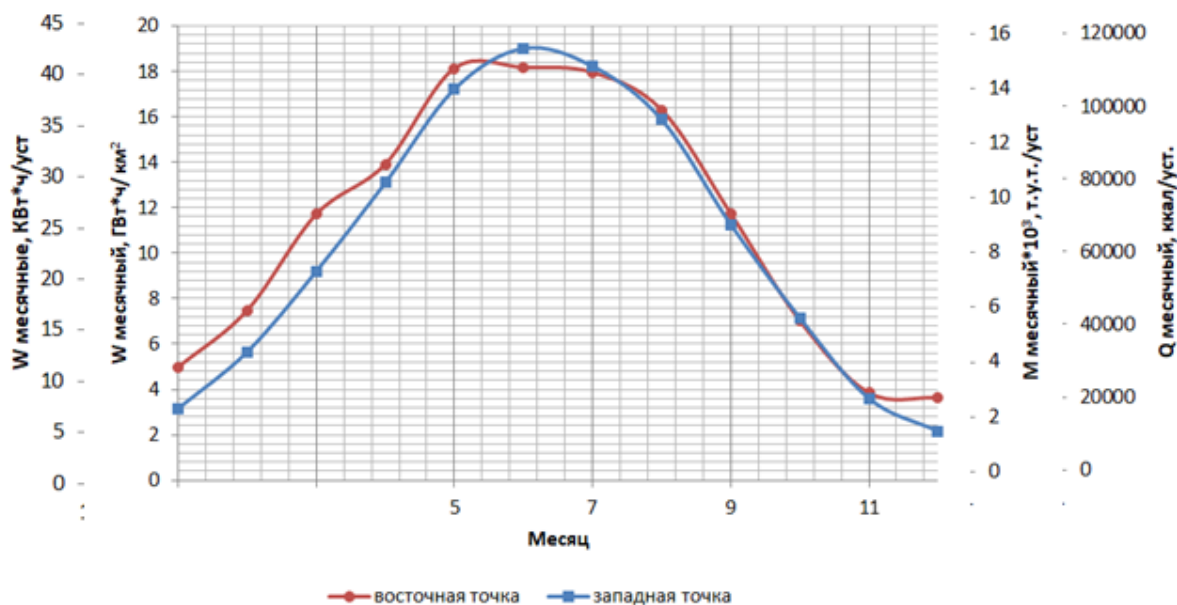


Рисунок 4. Месячные электроэнергетические, топливные и теплоэнергетические потенциалы солнечной энергии

Таблица 2. Годовые потенциалы солнечной энергии в западной и восточной части Казахстана

Потенциал	Западная точка (48.818611 с.ш., 50.493611 в.д.)	Восточная точка (48.068611 с.ш., 81.493611 в.д.)
Электроэнергетические потенциалы на установку и м²		
$\hat{W}_{q(m^2)}^{\text{год.солн.эл.эн.пот.}}$, кВт*ч/Г	125668	134977
$\hat{W}_{q(m^2)}^{\text{год.солн.эл.эн.пот.}}$, кВт*ч/уст.	281874	302755
Топливные потенциалы на установку		
$M_q^{\text{год.солн.эл.эн.пот.}}$, т.у.т./уст.	$97,1 \cdot 10^{-3}$	$104 \cdot 10^{-3}$
Теплоэнергетические потенциалы на установку		
$Q_{qm}^{\text{сут.солн.тепл.эн.пот.}}$, Гкал/уст	$653 \cdot 10^{-3}$	$702 \cdot 10^{-3}$
Ресурсосберегающие потенциалы на м²		
$M_q^{\text{солн.пот.сб.пр.газ}}$, тыс. м³	$37,5 \cdot 10^{-3}$	$40,3 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{солн.пот.сб.топ.маз}}$, т	$31,6 \cdot 10^{-3}$	$33,9 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{солн.пот.сб.экиб.угля}}$, т	$68,9 \cdot 10^{-3}$	$74,0 \cdot 10^{-3}$
Экологические потенциалы на м²		
$M_q^{\text{усл.3В.газ}}$, т CO-экв/Г	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{усл.3В.маз}}$, т CO-экв/Г	$107 \cdot 10^{-3}$	$116 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{усл.3В.экиб.угля}}$, т CO-экв/Г	$953 \cdot 10^{-3}$	$1024 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{усл.3В.газ}}$, т CO ₂ -экв/Г	$75,0 \cdot 10^{-3}$	$80,6 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{усл.3В.маз}}$, т CO ₂ -экв/Г	$94,8 \cdot 10^{-3}$	$102 \cdot 10^{-3}$
$M_q^{\text{усл.3В.экиб.угля}}$, т CO ₂ -экв/Г	$179 \cdot 10^{-3}$	$193 \cdot 10^{-3}$
Эколого-экономические потенциалы на м²		
$C_q^{\text{атм.газ}}$, руб	$305 \cdot 10^{-3}$	$327 \cdot 10^{-3}$
$C_q^{\text{атм.маз}}$, руб	$666 \cdot 10^{-3}$	$716 \cdot 10^{-3}$
$C_q^{\text{атм.экиб.угля}}$, руб	$4301 \cdot 10^{-3}$	$4620 \cdot 10^{-3}$
Экономические потенциалы на м²		
$C_q^{\text{пот.сб.газ}}$, руб	158	170
$C_q^{\text{пот.сб.маз}}$, руб	742	797
$C_q^{\text{пот.сб.экиб.угля}}$, руб	103	111

Результаты оценки всех видов потенциалов могут быть использованы для эколого-экономического обоснования развития возобновляемой энергетики на территории Республики Казахстан.

Список литературы

1. Электроэнергетика государств-участников СНГ за 2012-2022 гг. Москва, 2023- URL: [http://energo-cis.ru/wyswyg/file/Gertzen/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A%202012-2022_merged%20\(1\).pdf](http://energo-cis.ru/wyswyg/file/Gertzen/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A%202012-2022_merged%20(1).pdf) (дата обращения: 07.05.2024).
2. Официальный сайт Европейского Союза EDGAR - База данных выбросов для исследований глобальной атмосферы. Отчет за 2023 год «Выбросы парниковых газов всех стран мира». – URL: https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2023?vis=co2pop#emissions_table (дата обращения: 07.05.2024).
3. Исполнительный комитет СНГ. Управление климатическими рисками и борьба с негативными изменениями окружающей среды на пространстве СНГ как фактор устойчивого развития государств

- Содружества, 2022 г. – URL: <https://cis.minsk.by/news/22106> (дата обращения: 07.05.2024).
4. The World Bank. World Development Indicators: Structure of value added – URL: <https://wdi.worldbank.org/table/4.2>
 5. Бюро национальной статистики агентства по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: <https://stat.gov.kz/ru/industries/social-statistics/demography/publications/6373/> (дата обращения: 07.05.2024).
 6. С. Притчин. Энергетический кризис в странах Центральной Азии и перспективы их сотрудничества с Россией, 2023 – URL: https://www.imemo.ru/files/File/magazines/rossia_i_novay/2023_03/14-Pritchinn.pdf (дата обращения: 07.05.2024).

УДК 577.112.083

Семенова А.А., Безяева А.Д., Красноштанова А.А.

Выделение белка из биомассы цианобактерий *spirulina platensis*

Семенова Анастасия Александровна, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
 Безяева Анастасия Дмитриевна, аспирантка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
 Красноштанова Алла Альбертовна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии,
 e-mail: aak28@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Выделен белок из биомассы водорослей Spirulina platensis. Подобран гидромодуль водной экстракции, при котором достигается максимальный выход белка в жидкую фазу. Подобрана изоэлектрическая точка, при которой происходит максимальное осаждение белка из экстракта. Исследована чистота получаемого белка.

Ключевые слова: Spirulina platensis, экстракция, белок, ИЭТ.

Isolation of protein from the biomass of the cyanobacteria spirulina platensis

Semenova A.A., Bezyaeva A.D., Krasnoshtanova A.A.

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

Protein was isolated from the biomass of aquatic Spirulina platensis. The hydromodule of aqueous extraction was selected, at which the maximum yield of protein into the liquid phase was selected. The isoelectric point was selected at which maximum protein precipitation from the extract occurs. The purity of protein production was studied.

Keywords: Spirulina platensis, extraction, protein, IEP.

Введение

Проблема нехватки кормового белка обусловлена недостаточным количеством белка в пище, потребляемой человеком или животным [1], что может привести к различным проблемам со здоровьем, таким как ослабление мышц, снижение иммунитета, а также другим заболеваниям. Одним из путей решения этой проблемы является использование в качестве источника белка биомассы водорослей *Spirulina platensis*.

Одним из ключевых преимуществ спирулины является высокое содержание в ней белка, примерно 60-70% от сухого веса биомассы [2]. Это делает её одним из самых богатых микробных источников белка. Белок в спирулине содержит все важные аминокислоты, включая незаменимые, которые человек или животные могут получать только с пищей.

Кроме того, спирулина богата витаминами и минералами, такими как железо, кальций, магний, калий, витамины группы В и витамин Е. Она также содержит большое количество бета-каротина, который является мощным антиоксидантом [3].

Таким образом, целью данной работы является получение изолята белка с максимальным выходом от его содержания в сырье.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся белок цианобактерии *Spirulina (Arthrospira) platensis* с содержанием сырого протеина 68-70 %, производства «Народная Здрава» (Россия).

Для экстракции белка из биомассы проводили водную экстракцию при низких температурах в трёх

вариантах соотношения сухой биомассы к растворителю. После смешения биомассы с водой, полученную суспензию гомогенизировали в течение 10 минут выдерживали при температуре 2-5 °С в течение 48 часов. Отделение экстракта от суспензии производили методом центрифугирования, скорость вращения ротора – 6500 об/мин, время – 20 минут. Концентрацию белка в экстракте определяли колориметрическим методом Лоури [4] и модифицированным методом Лоури с ТХУ [5]. Осаждение белка из экстракта проводили методом подвода рН к ИЭТ выделяемого белка. Осадок отстаивали при температуре 2-5 °С около суток и отделяли путем центрифугирования, скорость вращения ротора – 3500 об/мин, время – 15 минут.

Для подбора эффективных условий экстракции исследовали три варианта массового соотношения растворителя к сырью (гидромодуля). Во всех трёх случаях использовали 10 г водорослей. К водорослям добавляли воду массой 90 г для соотношения 1:9, 140 г для 1:14, 190 г для 1:19. Суспензию гомогенизировали и оставляли при температуре 2-5 °С на 72 часа. Каждые 24 часа проводили отбор проб для определения в них концентрации высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций белка по модифицированному методу Лоури с использованием трихлоруксусной кислоты (ТХУ) для предварительного осаждения высокомолекулярной фракции белка. Данные по количественному содержанию белка в экстрактах представлены на рисунке 1.

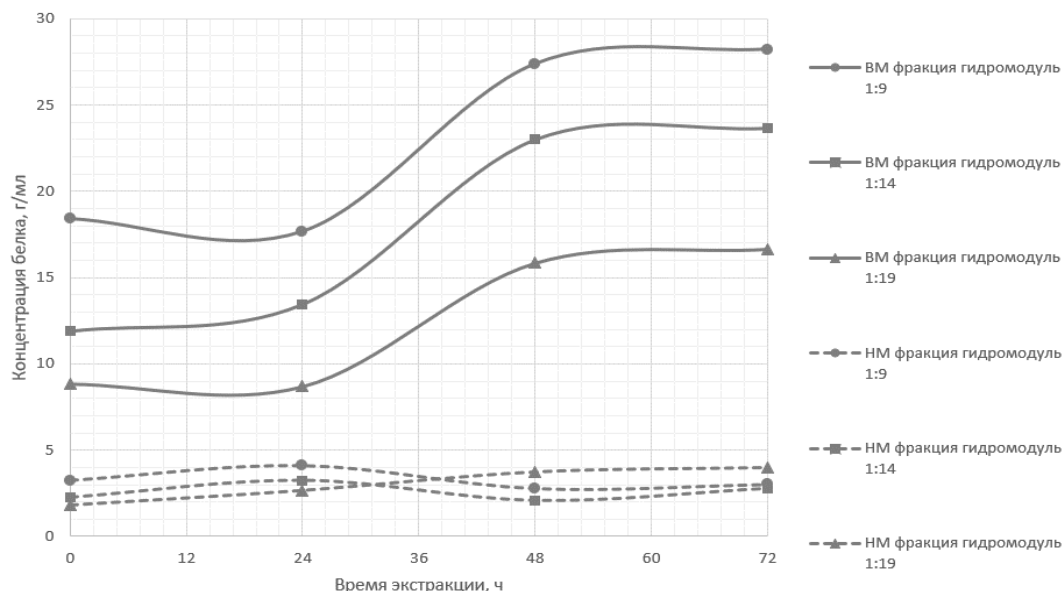


Рисунок 1. Динамика выхода ВМ и НМ фракций белка в экстракт при водной экстракции биомассы *Spirulina Platensis* с применением различных гидромодулей.

Из графика видно, что максимальная концентрация высокомолекулярного белка достигается спустя 48 часов после экстракции. Был рассчитан выход высокомолекулярного белка в жидкой фазе относительно массы водорослей. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выход белка в экстракт при использовании различных гидромодулей

Гидромодуль	Выход, %	Степень извлечения белка, %
1:9	18,94	27,06
1:14	27,04	38,63
1:19	23,84	34,06

Представленные данные показывают, что наибольший выход высокомолекулярной фракции белка в экстракт достигается при использовании гидромодуля 1:14 и степень извлечения белка составляет 38,63%.

Следующим этапом был подбор условий осаждения высокомолекулярной фракции белка из экстракта. Было опробован способ осадить полученный белок в ИЭТ. Для этого осуществлялся подбор подходящего значения pH. Полученный экстракт имеет pH примерно 6,0. Для закисления среды использовали раствор HCl с концентрацией 0,1 н, для защелачивания – раствор NaOH с концентрацией 0,1н. В пробах экстракта устанавливали значения pH в интервале от 2,0 до 10,0 с шагом 1. Полученные суспензии отстаивали при температуре 2-5 °С в течение 24 ч, после чего отделяли осадок путем центрифугирования. Определяли сухой вес (СВ) полученных осадков и рассчитывали их выход от массы экстрагируемых водорослей. Результаты представлены на рисунке 2. Из представленного графика видно, что наибольшей растворимостью белок обладает в нейтральной среде. Максимальное осаждение белка из экстракта происходит в слабокислых диапазонах pH в диапазоне 3-4. В связи с этим было проведено

уточнение изоэлектрической точки. Проводили все манипуляции, описанные выше, выбирая диапазон pH от 2,5 до 4,5 с шагом в значениях pH 0,5. Результаты представлены на рисунке 3.

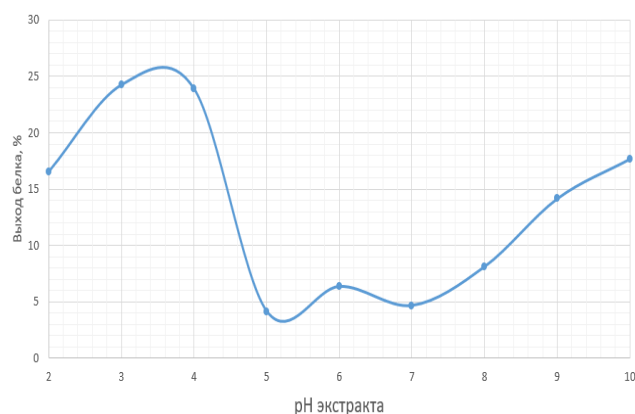


Рисунок 2. Зависимость выхода осадка технического белка от сырья от значения pH, используемого для осаждения белка из экстракта.

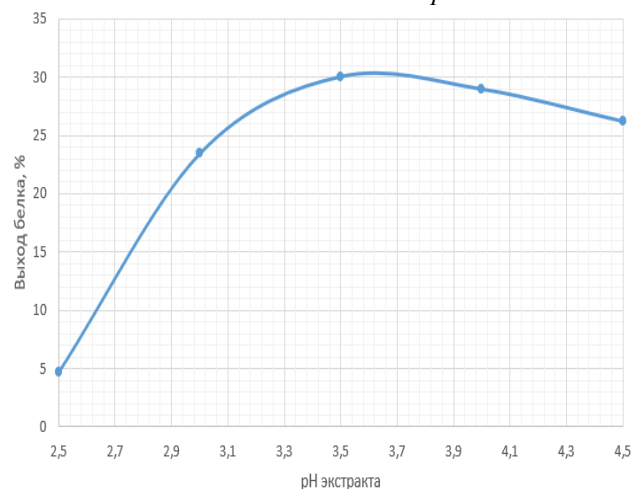


Рисунок 3. Зависимость выхода осадка технического белка от сырья от значения pH, используемого для осаждения белка из экстракта в кислых диапазонах pH.

По представленным данным можно сделать вывод, что при pH 3,5 происходит максимальное осаждение белка из экстракта и выход белка от массы сырья достигает 30 %. Стоит отметить, что данная цифра выше выхода высокомолекулярной фракции в экстракт, представленной в таблице 1 – 27,04%. Исходя из этих данных возникает предположение о недостаточной чистоте белка. В связи с этим, белки, полученные при осаждении из экстракте при кислых значениях ИЭТ были проверены на чистоту методом Лоури. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Чистота белковых осадков, полученных при осаждении из экстракта

pH осаждения	Чистота получаемого белка, %
2,5	39,69
3	45,89
3,5	45,02
4	23,94
4,5	18,23

По представленным данным видно, что белок, полученный осаждением из экстракта при pH 3,5 обладает наибольшей чистотой. Однако не один из полученных осадков нельзя назвать даже концентратом, так как доля белка в нем составляет менее 70 %. В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на очистку получаемого продукта.

Заключение

1. Подобран оптимальный гидромодуль для проведения водной экстракции белка из биомассы *Spirulina platensis*. Оптимальным гидромодулем

является соотношение биомассы к воде 1:14 по массе. При нем достигается выход белка в экстракт до 27,04 % от массы сырья и степень извлечения белка выходит 38,63%.

2. Подобрана изоэлектрическая точка для осаждения белка из водного экстракта *Spirulina platensis*. Максимальное осаждение белка происходит при pH 3,5 и достигает до 30 % от массы сырья.

3. Определена чистота полученного осадка белка. В данном препарате 45,02 % белка. Дальнейшая работа будет направлена на очистку данного продукта.

Список литературы

1. Петрова В. А., Литвина Л. А. Способы экстракции белков из микроводоросли *Spirulina platensis* //Проблемы биологии, зоотехнии и биотехнологии. – 2019. – С. 178-183.
2. Абашкин И. А. и др. Методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья (обзор) //Химия и технология органических веществ. – 2021. – №. 2. – С. 43-59.
3. Парчевская Д. С., Дробецкая И. В., Минюк Г. С. СИСТЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРУЛИНЫ *SPIRULINA PLATENSIS* (NORDST.) GEITLER В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ //Экология моря. – 2002. – Т. 60. – С. 71-74.
4. Lowry O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent //J biol Chem. – 1951. – Т. 193. – №. 1. – С. 265-275.
5. Химия биологически активных соединений. Практикум: учеб, пособие / Б 435 А. В. Белодед, Н. Г. Луценко, В. И. Панфилов - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017.-88 с

Тихонова В.И., Иванцова Н.А.

Сравнение эффективности фотоокисления лекарственных препаратов в присутствии персульфата калия и пероксодисерной кислоты

Тихонова Виктория Ильинична - студентка бакалавриата 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; Vika140602@gmail.com

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.

В статье рассмотрены процессы фотохимического окисления модельных растворов парацетамола, тетрациклина и нитрофурала по действием УФ – излучения в присутствии $K_2S_2O_8$ и $H_2S_2O_8$. Получены значения эффективности фотодеструкции фармацевтических препаратов, определено, что при воздействии обоих реагентов нитрофурал полностью разлагается за 45 минут, степень разложения тетрациклина за то же время составила 91% и 94%, парацетамол оказался меньше подвержен воздействию реагентов и эффективность достигла 34% и 42%.

Ключевые слова: фотохимическое окисление, фотодеструкция, тетрациклин, парацетамол, нитрофурал, водоочистка

Comparison of the efficiency of photo-oxidation of drugs in the presence of potassium persulfate and peroxodisulfuric acid

Tikhonova V.I., Ivantsova N.A.

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

The article considers the processes of photochemical oxidation of model solutions of paracetamol, tetracycline and nitrofuril by the action of UV radiation in the presence of $K_2S_2O_8$ and $H_2S_2O_8$. The values of the efficiency of photodestruction of pharmaceuticals were obtained, it was determined that when exposed to both reagents, nitrofuril completely decomposes in 45 minutes, the degree of decomposition of tetracycline during the same time was 91% and 94%, paracetamol was less exposed to reagents and the effectiveness reached 34% and 42%.

Key words: photochemical oxidation, photodestruction, tetracycline, paracetamol, nitrofuril, water treatment

Введение

В связи с увеличением населения и ростом спроса на лекарственные препараты в последние годы фармацевтическая индустрия стала быстро развиваться. Из-за этого образовался огромный объем фармацевтических сточных вод, что является серьезной проблемой, ведь такие сточные воды содержат большое количество биологически активных веществ, разных растворителей и катализаторов, которые могут быть опасны для человека и окружающей среды. Очистные сооружения были определены в качестве основного источника фармацевтических загрязнений, так как именно на них попадают загрязненные воды больниц, ветеринарных клиник, домашних хозяйств, промышленных предприятий и аптек [1]. Фармацевтические соединения встречаются в водной среде по всему миру в количествах от нг/л до мкг/л.

Из-за низкого биоразложения и следовых концентраций фармацевтических препаратов традиционные методы очистки не могут быть эффективными, что может привести к увеличению их содержания в воде, а также в атмосфере. Химическая очистка также не подходит для очистки стоков, так как снижает содержание ХПК в сточных водах и увеличивает потребление химикатов. [2]. В настоящее время было продемонстрировано, что процессы усовершенствованного окисления (АОР) являются эффективным и экологически безопасным способом удаления таких стойких загрязнителей, как

фармацевтические субстанции. Существуют различные технологические процессы, которые были исследованы для использования в качестве АОР. Несколько АОР, особенно те, которые включают озонирование и ультрафиолетовое облучение, уже хорошо зарекомендовали себя и используются на установках для очистки воды. В основе действия АОР лежит образование высокореактивных радикалов, таких как супероксидный радикал ($O_2^{\bullet}$), гидропероксильный радикал ($HO_2^{\bullet}$), гидроксильный радикал ($\bullet OH$) и сульфатный радикал ($SO_4^{\bullet}$), действующих как сильные и неселективные окислители. Полученные радикалы разлагают органические молекулы до промежуточных продуктов с меньшей молекулярной массой либо, в случае полного окисления, до CO_2 и H_2O [3].

Традиционные АОР используют $\bullet OH$ как основной радикал для удаления загрязняющих веществ, однако в последние годы все большее внимание в качестве привлекают АОР на основе сульфат-радикала. $SO_4^{\bullet}$ известен как сильный окислитель из-за его высокого стандартного окислительно-восстановительного потенциала ($E^0 = 2,5-3,1$ В), который аналогичен таковому у $\bullet OH$ ($E^0 = 2,7-2,8$ В), однако АОР на основе $SO_4^{\bullet}$ обладают преимуществами в виде отсутствия вторичного загрязнения [4].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процессов окислительной деструкции модельных водных растворов активных

фармацевтических соединений (АФС) – нитрофурала, тетрациклина и парацетамола при использовании АОР на основе совместного действия УФ/ $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Методика эксперимента

Эксперименты по фотоокислительной деструкции АФС объемом 100 мл проводили на лабораторной установке квазипараллельного пучка, представленной на рис. 1. Модельный раствор помещали в стакан под источником излучения на расстоянии от лампы 32 см и облучали при непрерывном перемешивании. Время облучения (t , мин) варьировалось от 5 до 45 мин. В качестве источника излучения использовали импульсную ксеноновую лампу (ИКЛ) ФП-5/120 производства ООО «НПП «Мелитта» (Россия) при частоте 6.6 Гц.

Концентрация АФС была принята 20 мг/л. Дозы 3-% раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на 100 мл пробы были взяты 0.4, 0.3 и 0.1 мл для нитрофурала, тетрациклина и парацетамола соответственно. Полученные смеси растворов обрабатывались в течении разного времени, а затем их концентрация определялась фотометрическими методами. Для проведения исследования по окислению АФС методом УФ/ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ были использованы образцы пероксодисерной кислоты, полученные в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

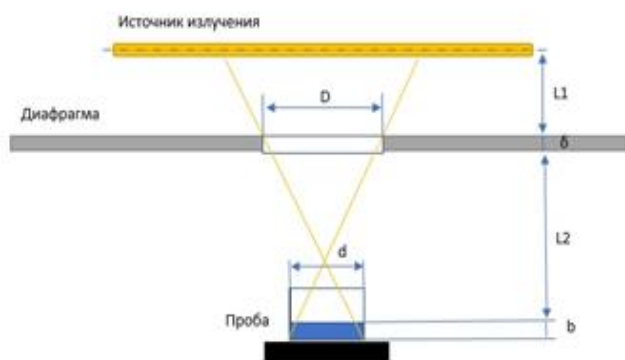


Рисунок 6. УФ-установка квазипараллельного пучка: D – диаметр диафрагмы; $L1$ – расстояние между источником излучения и диафрагмой; $L2$ – расстояние между источником диафрагмой и поверхностью раствора, d – диаметр стакана, b – толщина слоя облучаемого раствора

Экспериментальная часть

По результатам исследования была получена сравнительная характеристика эффективности очистки растворов АФС при воздействии на них УФ/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и УФ/ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Результаты приведенных экспериментов представлены на рисунках 2 – 4.

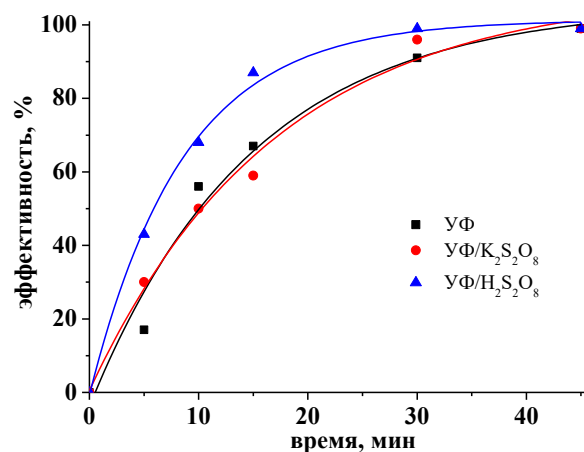


Рисунок 7. Зависимость эффективности фотоокисления нитрофурала от времени обработки.

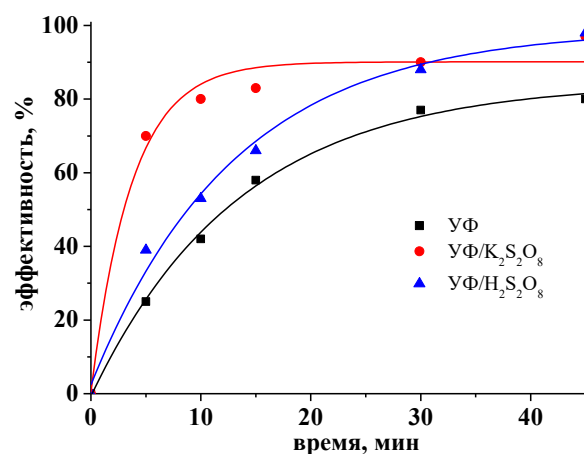


Рисунок 8. Зависимость эффективности фотоокисления тетрациклина от времени обработки

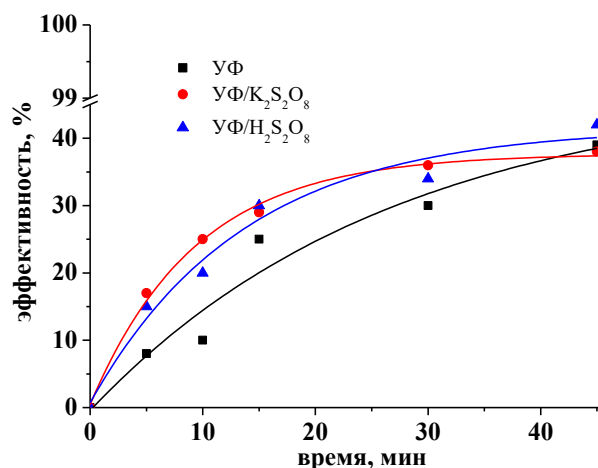


Рисунок 9. Зависимость эффективности фотоокисления парацетамола от времени обработки

Из приведенных результатов видно, что в случае нитрофурала предпочтительнее использовать $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ведь в его случае деструкция проходит и большая степень окисления достигается быстрее, однако все

равно в обоих случаях достигается полное разложение исходного соединения С тетрациклином все наоборот, $K_2S_2O_8$ позволяет получить степень окисления в 70% уже после 5 минут обработки, тогда как для $H_2S_2O_8$ такая степень достигается лишь на 20 минутах. Окончательная степень очистки при воздействии обоих реагентов превышает 90%. Парацетамол, благодаря своей структуре, является сложноокисляемым соединением, из-за этого удалить его данным методом в достаточной степени не представляется возможным. Эффективность его деструкции достигает 34% и 40% для $K_2S_2O_8$ и $H_2S_2O_8$.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных, видно, что в случае очистки сточных вод от соединений нитрофурала и тетрациклина $K_2S_2O_8$ и $H_2S_2O_8$ могут быть эффективной и более безопасной заменой H_2O_2 , очистка парацетамола методом УФ/ $K_2S_2O_8$ и УФ/ $H_2S_2O_8$ не достигает желаемых значений эффективности. В заключение можно сделать вывод что УФ/ $K_2S_2O_8$ и УФ/ $H_2S_2O_8$ метод

можно использовать в качестве частичного барьера для нитрофурановых и тетрациклиновых соединений.

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. Devagi Kanakaraju, Beverley D. Glass// Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review // Journal of Environmental Management. – 2018. – V. 219. – P. 189 – 207.
3. Jibran Iqbal, Noor S. Shah, Pharmaceuticals wastewater treatment via different advanced oxidation processes: Reaction mechanism, operational factors, toxicities, and cost evaluation – A review // Separation and Purification Technology. – 2024. – V. 347.
4. Dagang Lin, Yu Fu, Xiaodie Li, Application of persulfate-based oxidation processes to address diverse sustainability challenges: A critical review // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – V. 440.

УДК 661.13

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

Сферический графит для анодов литий-ионных аккумуляторов

Трешкина Юлия Игоревна – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; 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, г. Москва, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9.

Самодуров Анатолий Анатольевич, директор ООО «НПП «Карбомил»

Братков Илья Викторович, к.т.н., заместитель директора по науке ООО «НПП «Карбомил»

Научно производственное предприятие «Карбомил»,

Россия, г. Курск, 305035, ул. Пирогова дом 40.

В настоящей работе были изготовлены анодные суспензии для электродов литий-ионного аккумулятора. В качестве активного материала использован чистый сферический графит и сферический графит, термически обработанный в парах ацетонитрила в течение 30 и 90 мин. Продемонстрировано, что нанесение углеродного покрытия на частицы сферического графита увеличивает как исходную емкость на 7-14%, так и стабильность при циклировании.

Ключевые слова: литий-ионные батареи, сферический графит, термическая обработка

SPHERICAL GRAPHITE FOR LITHIUM-ION BATTERY ANODESTreshkina Yu.I.¹, Kruykov A. Yu.¹, Samodurov A.A.², Bratkov I.V.², Desyatov A.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia²SPE «Carbomil», Kursk, Russia

In this work, anode suspensions for lithium-ion battery electrodes were manufactured. Pure spherical graphite and spherical graphite thermally treated in acetonitrile vapors for 30 and 90 minutes were used as the active material. It has been demonstrated that applying a carbon coating to spherical graphite particles increases both the initial capacity by 7-14% and the stability during cycling.

Key words: lithium-ion batteries, spherical graphite, heat treatment

Введение

Несмотря на разработку альтернативных материалов, графит по-прежнему остается наиболее распространенным активным материалом для анодов из-за его низкой стоимости, нетоксичности, высокой эффективности и стабильности цикла. Ионы Li могут проникать между графитовыми слоями, образуя литий-графитовые интеркаляционные соединения, теоретическая массовая емкость которых составляет 372 мА·ч·г⁻¹ [1]. Однако морфология графита ограничивает проникновение ионов Li, поскольку они могут проникать в слои графита только с боковых сторон [2]. В настоящее время активно разрабатываются процессы, позволяющие повысить эффективность работы аккумуляторных элементов за счет улучшения микроструктуры отрицательных электродов.

Природный чешуйчатый графит имеет слоистую структуру, из-за различных размеров в параллельном и вертикальном направлениях (анизотропии) равномерное распределение чешуйчатого графита на пленке токоъемника затруднено. Кроме того, морфология активного материала влияет на площадь поверхности и реакционную способность с электролитом [3]. Изотропные свойства анодного материала могут быть получены при механическом раскатывании/сфероидизации чешуек графита в сферические частицы. Сферическая форма уменьшает

извилистость электрода, что улучшает диффузию ионов лития [4].

Кроме формы частиц, нанесение дополнительного покрытия на графит может изолировать его от электролита, тем самым уменьшая его чрезмерное разложение и расходование на образование SEI. Такими покрытиями являются слои аморфного углерода, которые могут служить каналом диффузии ионов лития, ускоряют внедрение литий-ионов и уменьшают поляризацию при высокой мощности и низкотемпературных процессах, что имеет большие перспективы применения для повышения производительности литий-ионных аккумуляторов [5].

В рамках исследования были получены образцы сферического графита, также были проведены работы по нанесению углеродного покрытия на сферический графит методом CVD с использованием ацетонитрила в качестве источника углерода.

Экспериментальная часть**Методика получения сферического графита**

В качестве исходного сырья был использован природный чешуйчатый графит марки «ГТ» Тайгинского месторождения, содержание зольных примесей - 2,7%. Очистку от зольных примесей проводили в две стадии: термическая обработка графита в расплаве NaOH и травление в соляной кислоте.

Сфероидизацию проводили путем механохимической обработки на установке, представляющей собой трехступенчатую центробежную мельницу ударно-отражательного принципа действия. Обработку проводили при линейной скорости вращения ротора мельницы равной 85 м/с. Обрабатываемый материал подавался в устройство с помощью шнекового питателя с постоянной скоростью, составляющей 5 кг/час. Обработку повторяли несколько раз, до достижения требуемых значений дисперсности и плотности материала. Сепарация частиц графита по размерам осуществлялась внутренним пассивным классификатором.

Результаты исследования исходного сферического графита представлены в Таблице 1. На рисунке 1 приведены микрофотографии СЭМ образцов (исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП ФГБОУ ВО «ИГХТУ» на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH), а на рисунке 2 – распределение частиц графита по размерам

(исследование проводилось в ЦКП «Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований» г. Иваново на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact).

Таблица 1. Результаты входного контроля сферического графита

Наименование параметра	Ед. измерения	Результат испытаний
Насыпной вес	г/см ³	0,778
Истинная плотность	г/см ³	2,20
Удельная площадь поверхности	м ² /г	5,9
Удельное электрическое сопротивление (при нагрузке 200 кг)	Ом·см	0,0083/200
Влажность	% масс	0,69
Зольность	% масс	0,06
Растворимые в воде примеси	% масс	менее 0,01

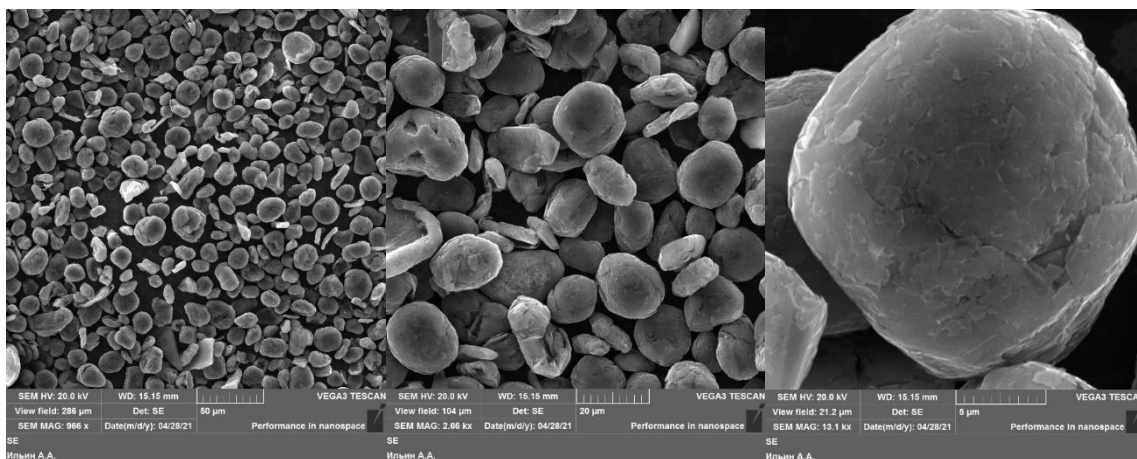


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ исходного сферического графита

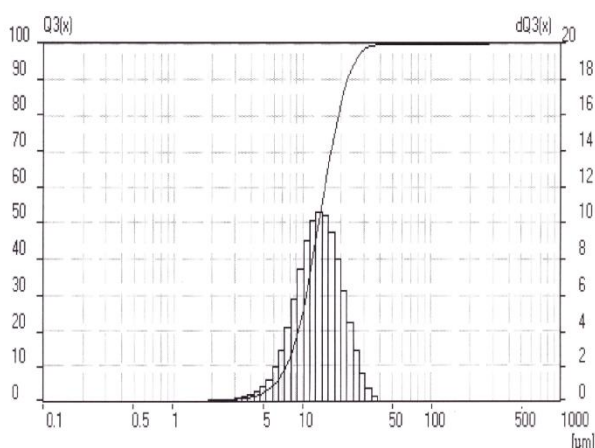


Рисунок 2. Распределение частиц исходного сферического графита по размерам

Методика нанесения углеродного покрытия на сферический графит

Нанесение углеродных покрытий на образцы сферического графита производилась на установке периодического действия в атмосфере паров ацетонитрила. Азот барботировался через

ацетонитрил, подогретый до 65°C и поступал в реактор, температура – 900 °C, расход азота – 145 л/ч, продолжительность – 30 мин в первом опыте и 90 мин во втором опыте.

Методика приготовления анодных суспензий

Для проведения электрохимических испытаний было изготовлено три анодных суспензии, с использованием в качестве активного материала: 1) сферического графита; 2) графита сферического обр. AN (ацетонитрилом) 30 мин; 3) графита сферического обр. AN (ацетонитрилом) 90 мин. В качестве растворителя использована смесь H₂O и ИПС в массовом соотношении 90:10, в качестве связующего – 1,5 мас.% карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и 3,5 мас.% стирол-бутадиенового каучука (SBR). Массовое содержание сухих компонентов суспензии: графит – 94%, сажа – 1%.

Для изготовления суспензии анодного материала расчетное количество СМС растворили в смеси H₂O и ИПС, поэтапно добавили расчетное количество SBR, сажи Super P-Li, графита сферического.

Методика нанесения контрольных покрытий

Для изготовления электродного покрытия полученные суспензии нанесли на тонкую (9 мкм) медную фольгу, покрытую слоем адгезива, намазным методом при помощи ракельного ножа, высушили при температуре 150°C в течение 1 часа. На ракеле намазной установки выставлен зазор 100 мкм.

Методика испытания покрытий

Испытания проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-8 папо компании Electrochemical Instruments. Сборки заряжали и разряжали током +10/-10 мА/г в интервале напряжений 0.02-0.5 В. Было проведено пять циклов

испытаний для каждой сборки. Составы сборок приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Как видно из представленных микрофотографий СЭМ, после проведения процедуры сфероидизации форма частиц графита действительно стала близкой к сферической с достаточно узким распределением частиц по размерам – $d_1 = 3,7$ мкм, $d_{50} = 13,5$ мкм, $d_{90} = 22$ мкм.

Результаты испытаний сборок, описанных в табл. 2, представлены в табл. 3 и на рис. 3-5.

Таблица 2. Состав сборок

Сборка	Анод	Катод	Электролит
Графит сф.	Графит сф. Курск – 94%, сажа – 1%.	Li на МФ	1M LiPF ₆ в ЭК/ДМК
Графит сф. обр. AN 30 мин	Графит сф. Курск обр. AN 30 мин – 94%, сажа – 1%	Li на МФ	1M LiPF ₆ в ЭК/ДМК
Графит сф. обр. AN 90 мин	Графит сф. Курск обр. AN 90 мин – 94%, сажа – 1%	Li на МФ	1M LiPF ₆ в ЭК/ДМК

Таблица 3. Сравнение емкости образцов

Сборка	Графит сферический	Графит сф. обр. AN 30 мин	Графит сф. обр. AN 90 мин
Зарядная емкость (Q _{зар}), мАч/г	326	350	370
Разрядная емкость (Q _{раз}), мАч/г	72	69	72
Обратимая емкость (Q _{обр}), мАч/г (2 цикл)	293	305	329
Обратимая емкость (Q _{обр}), мАч/г (3 цикл)	312	309	332
Обратимая емкость (Q _{обр}), мАч/г (4 цикл)	282	317	331
Обратимая емкость (Q _{обр}), мАч/г (5 цикл)	281	317	328

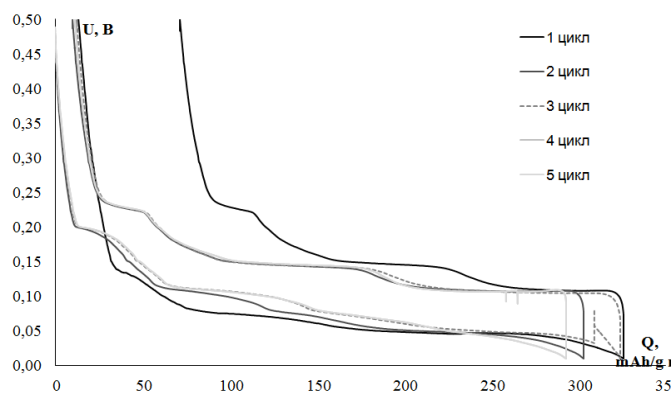


Рисунок 3. Результаты испытаний сборки «Графит сферический».

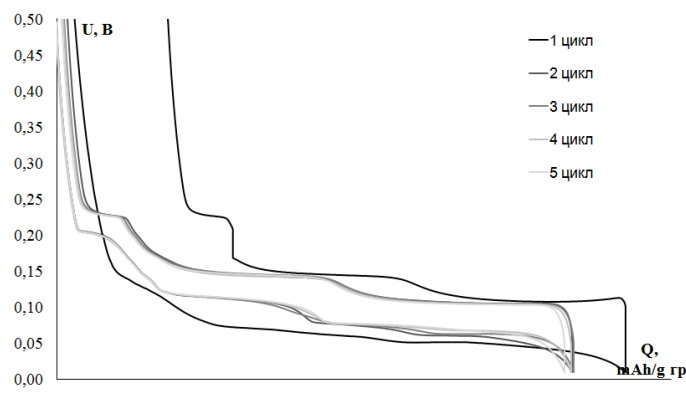


Рисунок 5. Результаты испытаний сборки «Графит сферический обр. AN 90 мин»

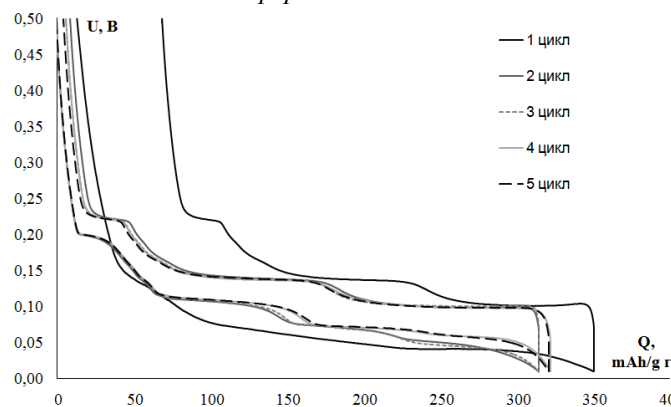


Рисунок 4. Результаты испытаний сборки «Графит сферический обр. AN 30 мин»

Как видно из представленных данных сферический графит обладает относительно невысокой емкостью (326 мАч/г на первом цикле, 281 после 5 цикла). Нанесение углеродного покрытия методом CVD увеличивает исходную емкость на 7-14%, причем емкость как на первом цикле, так и на 5 увеличивается при увеличении продолжительности проведения процесса. Необходимо отметить, что по абсолютной величине количество лития, которое идет на формирование SEI на начальных циклах, оказалось примерно одинаковым для всех исследованных образцов, поэтому можно заключить, что нанесение

углеродного покрытия на графит не влияет на данный процесс.

Список литературы

1. Asenbauer J. et al. The success story of graphite as a lithium-ion anode material—fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites //Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – Т. 4. – №. 11. – С. 5387-5416.
2. Jara A. D. et al. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review //International Journal of Mining Science and Technology. – 2019. – Т. 29. – №. 5. – С. 671-689.
3. Fischer S. et al. Impact of spheroidization of natural graphite on fast-charging capability of anodes for LIB //Batteries. – 2023. – Т. 9. – №. 6. – С. 305.
4. Kwade A. et al. Comminution and classification as important process steps for the circular production of lithium batteries //KONA Powder and Particle Journal. – 2023. – Т. 40. – С. 50-73.
5. Xiao P. et al. Stable cycling and low-temperature operation utilizing amorphous carbon-coated graphite anodes for lithium-ion batteries //RSC advances. – 2024. – Т. 14. – №. 19. – С. 13277-13285.

УДК 579.222.3

Хохловкин А.А., Пхью М. У. Кекшоева А.С., Антропова И.Г., Фенин А.А., Калёнов С.В.

Изучение устойчивости галобактерий к действию ионизирующего излучения

Хохловкин Андрей Александрович, студент 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Пхью Мьинт У – докторант кафедры биотехнологии;

Кекшоева Анжелика Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Антропова Ирина Геннадьевна – к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Фенин Анатолий Александрович – старший преподаватель кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Калёнов Сергей Владимирович – д.т.н.; профессор кафедры биотехнологии;

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

В работе изучено влияние рентгеновского излучения на разные штаммы экстремально галофильных архей Halobacterium salinarum. Рассмотрено влияние физиологического состояния клеток, подготовленных в различных вариантах культивирования, на устойчивость к последующему облучению рентгеновским излучением. Показано, что штаммы Halobacterium salinarum, вырабатывающие каротиноиды и подготовленные в варианте диализного культивирования, более устойчивы к рентгену, чем клетки, подготовленные в варианте обычного варианта глубинного культивирования, что можно связать с влиянием продуктов фотохимического, химического окисления компонентов клеток и питательной среды, которые после облучения могут становиться более активными генераторами свободнорадикальных частиц.

Ключевые слова: галобактерии, рентгеновские лучи, метаболиты

Study of the resistance of halobacteria to ionizing radiation

Khokhlovkin A.A., Oo Phy M., Kekshoeva A.S., Antropova I.G., Fenin A.A., Kalenov S.V.

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

The work studied the effect of X-ray radiation on different strains of the extremely halophilic archaea Halobacterium salinarum. The influence of the physiological state of cells prepared in various cultivation options on resistance to subsequent X-ray irradiation is considered. It has been shown that Halobacterium salinarum strains producing carotenoids and prepared in the dialysis cultivation option are more resistant to x-rays than cells prepared in the conventional submerged cultivation option, which can be associated with the influence of the products of photochemical, chemical oxidation of cell components and the nutrient medium, which after irradiation can become more active generators of free radical particles.

Keywords: halobacteria, X-ray, metabolites

Введение

Среды с экстремальными показателями температуры, давления, pH, солености, зачастую заселены микроорганизмами, адаптированными к таким специфическим физико-химическим условиям. Эти микроорганизмы обладают уникальной физиологией и известны как экстремофилы [1]. Экстремальные галофилы являются представителями экстремофилов и обитают в местах с высочайшей концентрацией солей, например, естественных озерах и глубоководных бассейнах с соленостью 25-33%. Данные микроорганизмы распространены среди прокариот, в основном бактерий и архей, в галофильных сообществах также присутствуют представители эукариот [2,3].

Экстремальные галофилы уже десятки лет используются в биотехнологической промышленности. Самым исследованным микроорганизмом среди них является галоархеи Halobacterium salinarum. Совершенствование биотехнологии галофильных микроорганизмов связано с расширением применения их специфических биологически активных веществ. В то же время биотехнологический потенциал галофилов

раскрыт недостаточно полно, что приводит к неоптимальному функционированию продуцентов и незначительным выходам биосинтеза клетками целевых продуктов [4,5]. Изучение физиологической активности микроорганизмов в экстремальных условиях может стать импульсом для создания новых биопрепаратов и совершенствования технологий получения широкого спектра ценных биологически активных соединений. Способность управлять физиологическими реакциями клеток и направленным биосинтезом представляет собой важный резерв для развития промышленной биотехнологии [6,7].

Выживаемость микроорганизмов при высоких уровнях повреждающих, сверх экстремальных воздействий также является предметом пристального внимания исследователей, особенно в контексте возможности переноса жизни между планетами. Среди наиболее устойчивых к облучению микроорганизмов именно экстремальные галофилы заслуживают особого внимания. Ряд исследований, посвященных Halobacterium salinarum, указывают на их высокую устойчивость при воздействии высоких доз облучения. Однако эти исследования, как

правило, не рассматривают детально физиологическое состояние клеток в момент облучения [8].

Изучение влияния физиологического состояния микроорганизмов на их устойчивость к облучению имеет важное значение для астробиологии. Ключевыми факторами, определяющими выживаемость микроорганизмов, могут быть уровень восстановительных эквивалентов в клетке, запасные вещества, состояние клеточной стенки, а также содержание веществ-протекторов, таких как бактериоруберин. Кроме того, при исследовании устойчивости микроорганизмов к обработке повреждающими агентами необходимо учитывать влияние осмолитов и других компонентов в среде, метаболитов – продуктов фотоокисления, химического окисления клеточных компонентов и компонентов среды культивирования.

Экспериментальная часть

В данном исследовании использовались штаммы галоархей *Halobacterium salinarum* 353П (продуцент каротиноидов), КСК 03307, а также *Halobacterium salinarum*, выделенные из озера Масазыр, Азербайджан, наиболее близкие к JCM8978 (предварительное название ХК23). *Halobacterium salinarum* относится к домену архей, культура является экстремально галофильной. Клетки всех штаммов палочковидные 2-7х0,5-0,7 мкм. Штаммы не спорообразующие, не имеют газовые вакуоли. *Halobacterium salinarum* 353П и ХК23 окрашены в красный цвет из-за преобладания каротиноидов группы бактериоруберина, а КСК-03307 в сине-фиолетовый цвет из-за повышенного содержания бактериородопсина. Для культивирования галобактерий использовали минеральную среду состава (г/л): NaCl – 250; MgSO₄*7H₂O – 20; KCl – 3; Na₃C₆H₅O₇ (цитрат натрия) – 3. В качестве источников углерода и других макроэлементов вносили 5 г/л триптона, 2 г/л дрожжевого экстракта и 1 мл/л глицерина. Микроорганизмы культивировали в конических 100 мл колбах при заполнении 50 мл на шейкере при 150 об/мин, температуре 37 °С в течение 7-14 суток. Далее образцы суспензии микроорганизмов разливали по 1 мл в 6 пробирок: 1 пробирка выполняла роль контрольного образца, 5 пробирок подвергались облучению (400 Гр, 800 Гр, 2000 Гр, 5000 Гр и 10000 Гр) на установке, в которой установлена рентгеновская трубка 5БХВ6 – W с неполной защитой от неиспользуемого рентгеновского излучения, с одним рабочим пучком излучения, мощность дозы по дозиметру Фрикке равнялась 3 Гр/с [9]. После облучения образцы разбавляли в эппендорфах до разведения 10⁷ раз. Образцы из различных разведений высевали микрометодом Коха на заранее подготовленные чашки Петри, которые затем помещали в термостат на 37 °С. Реактивацию культур наблюдали в течение 30 дней, после чего производили подсчет колоний.

На рисунке 1 представлены данные, описывающие действие рентгеновского излучения (в дозах 400, 800, 2000, 5000 и 10000 Гр) на различные

штаммы *Halobacterium salinarum*: 353П, КСК-03307 и ХК23. В контрольном образце выживаемость у всех штаммов принимали за 100%. При облучении 400 Гр только у штамма КСК-03307 снизилась выживаемость. При дальнейшем увеличении дозы облучения наиболее устойчивым оказался штамм 353П, а наименее устойчивым КСК-03307. При 10000 Гр наличие роста колоний наблюдали только у 353П.

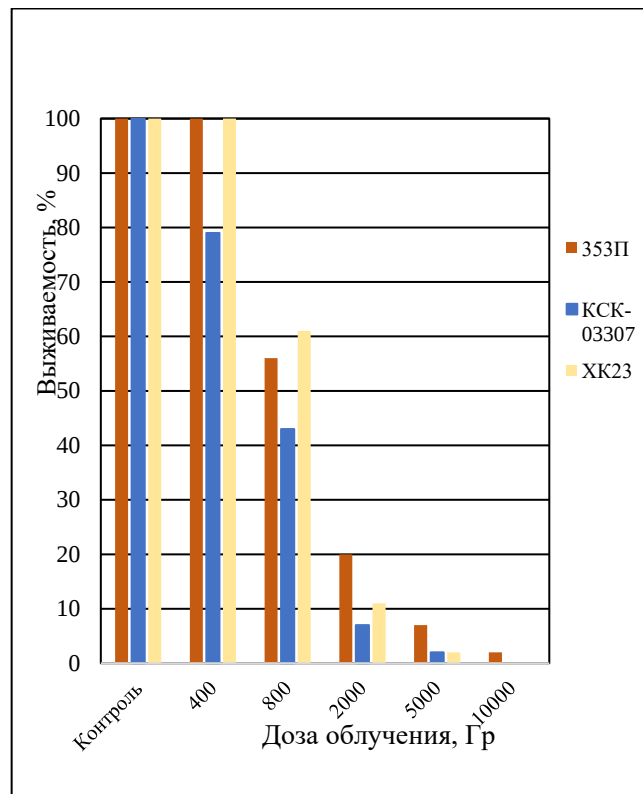


Рис. 1. Влияние облучения на *Halobacterium salinarum* 353П, КСК-03307 и ХК23.

В другой серии опытов было изучено влияния метаболитов на устойчивость галобактерий к рентгеновскому излучению. Для этого сравнивали выживаемость штаммов после двух разных вариантов культивирования (СМ – “с метаболитами” и БМ – “без метаболитов”): обычного глубинного культивирования в колбах, которое сопровождается влиянием метаболитов, выделяемых в среду, продуктов фотохимического, химического окисления компонентов среды и клеток (СМ) и глубинного культивирования с адсорбентом, инкапсулированным в агар на дне колбы – активированным углем АГ-3, который сорбирует метаболиты и продукты фотоокисления/окисления. Методика эксперимента была аналогична приведенной выше.

На рисунке 2 представлены данные о выживаемости клеток штамма *Halobacterium salinarum* КСК-03307. В контроле выживаемость в вариантах культивирования СМ и БМ принята за 100%. При 400 Гр образцы СМ и БМ выросли практически одинаково. При 800 Гр уже было отмечено явное отличие в выживаемости штамма КСК-03307 БМ. С повышением дозы облучения разница в выживаемости увеличивалась.

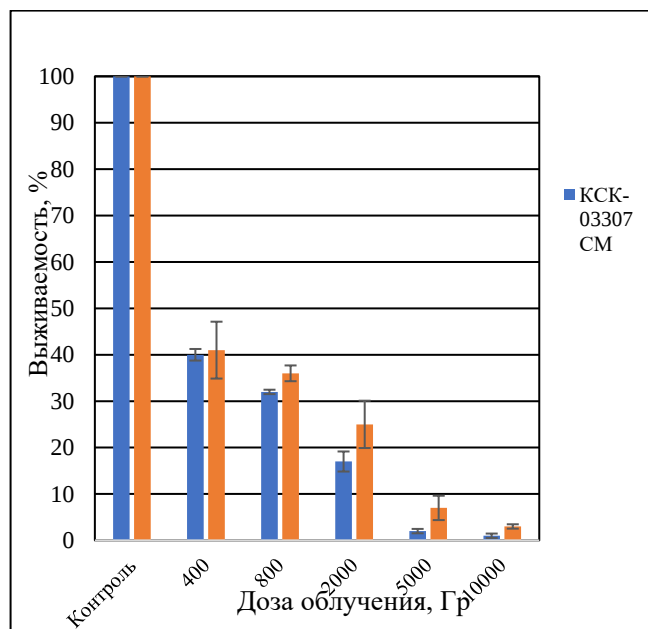


Рис. 2. Выживаемость клеток штамма КСК-03307 СМ и БМ после облучения.

На рисунке 3 представлены данные, описывающие влияние облучения (в дозах 400, 800, 2000, 5000 и 10000 Гр) на клетки штамма 353П СМ и БМ. В контроле и при облучении в 400 Гр выживаемость в СМ и БМ вариантах культивирования приняли за 100%. При 800 Гр наблюдалось падение выживаемости: для 353П БМ – 83%, а для СМ – 75% по сравнению с контролем. При 2000 Гр выживаемость значительно уменьшилась: до 35% и 26% соответственно в вариантах СМ и БМ. При 5000 Гр выживаемость в БМ варианте составляла 6%, а в СМ варианте – всего 2%. Клетки из разных вариантов культивирования выжили при облучении в 10000 Гр.

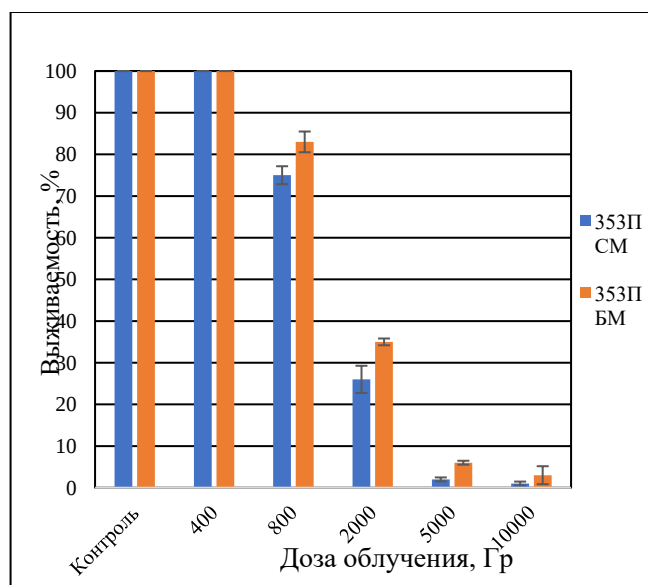


Рис. 3. Выживаемость клеток штамма 353П СМ и БМ после облучения.

На гистограммах, приведенных на рисунке 4, представлены данные, описывающие действие рентгенолучей на *Halobacterium salinarum* ХК23. В

контроле выживаемость приняли за 100%. При 400 Гр выживаемость варианта СМ – 51%, а варианта БМ – 59%. Увеличение дозы облучения закономерно уменьшало выживаемость.

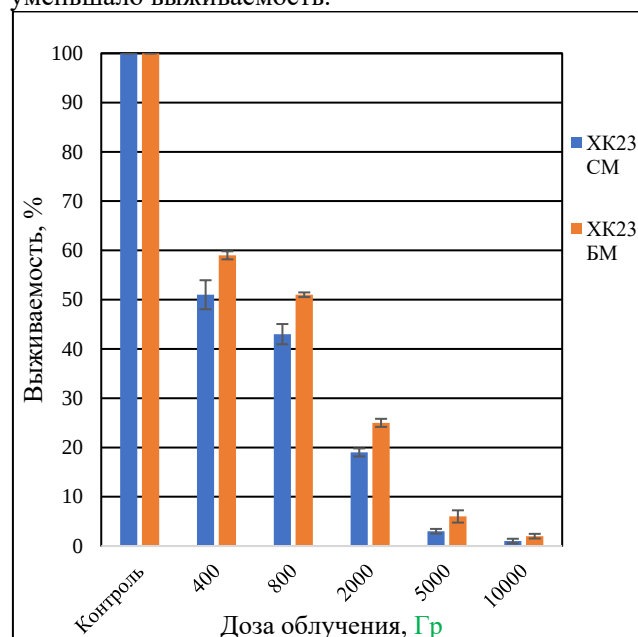


Рис. 4. Выживаемость образцов штамма ХК23 СМ и БМ после облучения.

Рост клеток всех исследованных штаммов *Halobacterium salinarum* подавлялся после обработки рентгеновским излучением. По результатам исследований можно сделать вывод, что выживаемость клеточных линий, полученных при диализном культивировании с адсорбентом лучше, чем при обычном глубинном культивировании. Скорее всего связано это с тем, что метаболиты, продукты фотохимического и химического окисления метаболитов, компонентов среды и клеток сами по себе стрессируют клетки, а после облучения могут становиться более активными генераторами свободнорадикальных частиц. Отмечена также некоторая разница в результатах от серии к серии одинаковых экспериментов (рисунок 1 – образцы КСК 03307 и рисунок 2 – образцы КСК 03307 СМ), что свидетельствует о невозможности точно зафиксировать физиологическое состояние клеток *Halobacterium salinarum*.

Заключение

Все исследуемые штаммы *Halobacterium salinarum* обладают высокой устойчивостью к облучению. Лучшая выживаемость после облучения рентгеновскими лучами наблюдалась у клеток штамма 353 П – продуцента каротиноидов, наименее устойчивыми к облучению оказались клетки штамма КСК-03307, которые практически не вырабатывали каротиноиды. Клетки разных штаммов галобактерий, подготовленные с использованием диализного культивирования гораздо устойчивее к рентгеновскому излучению, чем клетки, подготовленные с использованием обычного глубинного варианта культивирования.

Список литературы

1. Daoud L., Ali M. B. Halophilic microorganisms: Interesting group of extremophiles with important applications in biotechnology and environment //Physiological and biotechnological aspects of extremophiles. – Academic Press, 2020. – С. 51-64.
2. Hozzein W. N. Biodiversity of halophilic and halotolerant actinobacteria //Halophiles. – Springer, Cham, 2015. – С. 1-28.
3. Salwan R., Sharma V. Overview of extremophiles //Physiological and Biotechnological Aspects of Extremophiles. – Academic Press, 2020. – С. 3-11.
4. May B. P., Dennis P. P. Superoxide dismutase from the extremely halophilic archaeobacterium Halobacterium cutirubrum // Journal of bacteriology. 1987. № 169(4). P. 1417-1422
5. Giani M., Garbayo I., Vílchez C., Martínez-Espinosa R. M. Haloarchaeal carotenoids: healthy novel compounds from extreme environments // Marine drugs. 2019. № 17(9). P. 1-13.
6. DasSarma S. et al. Extremophilic models for astrobiology: haloarchaeal survival strategies and pigments for remote sensing //Extremophiles. – 2020. – Т. 24. – С. 31-41.
7. Thombre R. S., Vaishampayan P. A., Gomez F. Applications of extremophiles in astrobiology //Physiological and biotechnological aspects of extremophiles. – Academic Press, 2020. – С. 89-104.
8. Fendrihan S, Bércecs A, Lammer H, Musso M, Rontó G, Polacsek TK, Holzinger A, Kolb C, Stan-Lotter H. Investigating the effects of simulated martian ultraviolet radiation on Halococcus dombrowskii and other extremely halophilic archaeobacteria. Astrobiology. 2009 Jan-Feb;9(1):104-12. doi: 10.1089/ast.2007.0234. PMID: 19215203; PMCID: PMC3182532.
9. Фенин А. А. Практикум по радиационной химии: учеб. пособие / А. А. Фенин, И. Г. Антропова, С. В. Горностаева / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. - 64 с.].

Ческидова В.В, Артемова Е.Д, Красноштанова А.А.

Получение полисахаридных микрочастиц на основе комплексов геллана и ксантана с хитозаном методом ионотропного гелеобразования

Ческидова Влада Владимировна, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: vladacheskidova@gmail.ru

Артемова Елизавета Дмитриевна, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: artemovaliza@icloud.com

Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

В работе был исследован процесс образования полисахаридных микрочастиц: ксантан - хитозановые и геллан-хитозановые, с различными ионами металлов. Определена эффективная концентрация подобранных солей, обеспечивающих прочность микрочастиц.

Ключевые слова: микрочастицы, экзополисахариды, хитозан, геллановая камедь, ксантановая камедь.

Obtaining blank polysaccharides microparticles with various metal ions

Cheskidova V.V; Artemova E.D; Krasnoshtanova A.A

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

The formation process of polysaccharide microparticles: xanthan - chitosan and gellan- chitosan, with various metal ions— was investigated. The effective concentration of selected salts ensuring the strength of microparticles is determined.

Keywords: microparticles, polysaccharides, chitosan, gellan gum, xanthan gum

Введение

Современный человек живет в быстром темпе, но при этом сталкивается с нехваткой времени на правильное сбалансированное питание, а «быстрый перекус» не гарантирует его качество. Отсутствие нормального рациона приводит к комплексным нарушениям, таким как ожирение, авитаминоз, сердечно-сосудистые заболевания. По данным ФИЦ-питания, в РФ у 43% детей и 64 % взрослых выявлен авитаминоз (1). Одним из способов решения данной проблемы является создание многокомпонентных препаратов, которые смогут восполнить нехватку различных биологически активных веществ, предупредить авитаминозы и накопление активных форм кислорода. Первоначальной задачей получения многокомпонентных препаратов является подбор сырья, в которое будет производиться включение, и методики включения активных веществ. При подборе веществ основными требованиями является стабильность, нетоксичность, лабильность соединений, обеспечивающая максимальный процент локального высвобождения активных веществ.

Исходя из современных тенденций по защите окружающей среды, наиболее перспективно использовать биополимеры, которые безопасны по сравнению с химически синтезированными аналогами (2). Например, полиионные полисахариды: альгинаты, хитозаны, каррагинаны и камеди.

Основное преимущество полисахаридов заключается в их разнообразии по размерам и свойствам. Например: гидрофильность соединений позволяет использовать нетоксичные реагенты для их растворения, биосовместимость обеспечивает благоприятное воздействие на организм и стабильность. За счет различий в строении радикалов можно получить полисахариды с различными свойствами, сконструировать комплекс «полисахарид

— активное вещество», повысить стабильность соединений.

При инкапсулировании проводится растворение активных компонентов в полимере, который будет являться оболочкой, обеспечивающей защиту от воздействий окружающей среды. Одним из способов получения комплексов из заряженных полисахаридов для инкапсулирования активных веществ является супер молекулярный метод ионотропного гелеобразования. Для этого к заряженным полисахаридам добавляют противоположно заряженные малые ионные молекулы с множеством функциональных возможностей, например, многозарядные ионы металлов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Микрочастицы образуются за счет электростатического взаимодействия, которое соединяет шиватель с полисахаридом (3). Данное взаимодействие нестабильно при определенных значениях pH и температуры, что является положительным эффектом при использовании микрочастиц в качестве доставки лекарственных препаратов для обеспечения целенаправленного разложения.

Для создания супермолекулярных комплексов используются катионный, анионный полисахариды и соль многозарядного металла. В качестве анионного полисахарида можно использовать камеди: ксантановая или геллановая.

Ксантановая камедь - пищевая добавка E415. Используется на пищевых, фармацевтических и в косметических производствах. Микробный экзобиополимер, его продуцент - *Xanthomonas campestris*. Полисахарид состоит из блоков D-глюкуроновой кислоты, D-маннозы и D-глюкозы, гидроксильные группы подвергнуты частичной этерификации уксусной и пировиноградной кислотами (4).

Геллановая камедь - пищевая добавка E418. Используется в качестве загустителя сред при культивировании микроорганизмов. Является экзометаболитом *Sphingomonas elodea*, состоит из повторяющихся блоков: двух остатков D-глюкозы, L-рамнозы, D-глюкуроновой кислоты (5).

В качестве катионного полисахарида используется хитозан. Данный биополимер является деацетилированным производным хитина. Аминопполисахарид состоит из D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина (6).

Приведенные полисахариды являются биосовместимыми нетоксичными биополимерами, устойчивыми при подобранных условиях.

Основной целью данного исследования является получение микрочастиц из полисахаридов, с различными ионами металлов, описание их свойств, а также экспериментальное обоснование возможности использования частиц из разно заряженных природных полисахаридов, как систему для адресной доставки лекарственных средств.

Материалы и методы

В исследовании использовались природные полисахариды: ксантановая камедь, геллановая камедь и хитозан. Микрочастицы были получены методом ионотропного гелеобразования. Анионный полимер стабилизировали кристаллогидратами солей ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). При подборе наилучших концентраций анионных

полисахаридов и солей готовили пустые микрочастицы без содержания в них нутриентов. Микрочастицы анализировали путем определения их электрокинетического потенциала. Для приготовления пустых микрочастиц навеску анионного полисахарида (геллана или ксантана) растворяли в 47 мл дистиллированной воды при pH 4,3, навеску катионного полисахарида (хитозана) растворяли в 10 мл уксусной кислоты при pH 4,6. Коллоидный раствор микрочастиц готовили следующим образом: в 47 мл раствора ксантана (геллана) по каплям в течение часа добавляли 3 мл раствора соли при перемешивании 800 об/мин. В полученную смесь при той же скорости вносили по каплям 10 мл раствора хитозана. Полученный коллоидный раствор выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании. Для выделения микрочастиц суспензию центрифугировали при 10000 об/мин в течение 30 минут.

Экспериментальная часть

Для получения микрочастиц ксантан-хитозановых и геллан-хитозановых, а также определения наилучшей концентрации анионного полисахарида были взяты данные исследования по получению хитозан-альгинатных микрочастиц. Подбирали наилучшие концентрации анионного полисахарида, а концентрация хитозана во всех опытах была 0,07% масс, в качестве соли металла использовали 18мМ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученные данные приведены в табл.1

Таблица 1. Характеристики микрочастиц в зависимости от типа анионного полисахарида и его концентрации

Тип анионного полисахарида	Концентрация анионного полисахарида, %	Дзета потенциал, мВ	Размер микрочастиц, нм
ксантан	0,0235	34	600-700
	0,065	38	500-600
	0,13	25	700-800
геллан	0,0235	28	900-1000
	0,065	43	500-600
	0,13	40	600-700
	0,15	40	500-600

При выборе наилучшего значения концентрации анионного полисахарида исходили из следующего: во-первых, структура прегеля образуется при абсолютном значении дзета-потенциала более 30мВ. При меньшем значении система является неустойчивой и склонной к агрегации. Во-вторых, для обеспечения эффективной доставки лекарств в тонком кишечнике диаметр микрочастиц должен быть не более 3 мкм. Исходя из этого, для дальнейшего исследования были взяты концентрация 0,13% для геллановой камеди и 0,065% для ксантановой камеди.

Следующим этапом исследования был подбор концентраций катионов металлов, обеспечивающих получение микрочастиц с заданными характеристиками. Так как полученные микрочастицы должны являться многокомпонентными препаратами, то ионы

металлов, помимо выполнения функции каркаса, могут быть микроэлементами, которые сами по себе или совместно с нутриентом будут являться активными соединениями. В качестве солей были взяты $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в трех концентрациях (16мМ, 18мМ и 20мМ). Наилучшую концентрацию соли определяли аналогичным методом, описанным выше. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что наилучшими характеристиками обладают хитозан-геллановые микрочастицы, полученные с использованием 20мМ растворов солей всех исследованных металлов, и хитозан-ксантановые, полученные с использованием 20мМ растворов солей трехвалентного железа и цинка и 18мМ раствора соли двухвалентного кобальта.

Табл.2- Характеристики микрочастиц в зависимости от типа катиона металла и его концентрации

Тип анионного полисахарида	Тип катиона металла	Концентрация иона металла в растворе, мМ	Дзета потенциал, мВ	Размер микрочастиц, нм
ксантан	FeCl ₃ ·6H ₂ O	16	30	900-1000
		18	32	800-900
		20	36	700-800
		22	28	600-700
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	16	37	500-600
		18	42	500-600
		20	33	600-700
		22	28	900-1000
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	16	34	600-700
		18	45	700-800
		20	28	900-1000
		22	30	700-800
геллан	FeCl ₃ ·6H ₂ O	16	37	400-500
		18	44	650-750
		20	46	800-900
		22	40	600-700
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	16	32	600-700
		18	38	750-850
		20	40	850-950
		22	36	600-700
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	16	35	700-800
		18	39	800-900
		20	42	1000-1100
		22	30	700-800

Дальнейшие исследования будут направлены на включение нутриентов в полисахаридные микрочастицы, подбор наилучших концентраций нутриентов и анализ степени высвобождения активного веществ в кишечнике с помощью модели ЖКТ.

Выводы

1. Исследован процесс получения ксантан-хитозановых и геллан-хитозановых микрочастиц.
2. Подобранные концентрации анионных полисахаридов (0,13% масс. ксантана и 0,13% масс. геллана), обеспечивающие получение микрочастиц требуемого размера.
3. Подобранные концентрации ионов металлов, обеспечивающие получение микрочастиц с заданными характеристиками: для геллан-хитозановых микрочастиц концентрации солей - 20мМ, для ксантан-хитозановых 20мМ - для соли трехвалентного железа и цинка и 18мМ - для соли двухвалентного кобальта.

Список литературы

1. ФИЦ-питания// здоровое питание РФ
2. Arif U, Haider S, Haider A, Khan N, Alghyamah AA, Jamila N, Khan MI, Almasry WA, Kang IK. Biocompatible Polymers and their Potential Biomedical Applications: A Review. Curr Pharm Des. 2019;25(34):3608-3619. doi: 10.2174/1381612825999191011105148. PMID: 31604409
3. Alexander Plucinski, Zan Lyu Bernhard V.K.J Schmidt Polysaccharide nanoparticle: from fabrication to applications// Journal of Materials Chemistry B.-2021.-№9.-С. 7030-7062
4. Бородина А. М., Осовская И. И. Ксантановая камедь: свойства, условия модификации и перспективы применения //Инновационный потенциал современной науки как драйвер устойчивого развития. – 2021. – С. 117-121
5. Sworn G., Stouby L. Gellan gum //Handbook of hydrocolloids. – Woodhead Publishing, 2021. – С. 855-885.
6. А.Б Шиповская Методы выделения и физико-химические свойства природных полисахаридов.-1изд.-Саратов :2015.-64 с.
7. Еврохин Л.М Сравнительная оценка эффективности носителей адресной доставки лекарственных средств на основе полисахаридных и липосомальных комплексов: дис. Красноштанова А.А. Биотех. Наук: 19.04.01.- Москва,2023,-110с.

УДК 66.097.3

Чурина А.А., Кузнецов В.В., Иванцова Н.А.

Очистка сточных вод фармацевтического предприятия от тетрациклина

Чурина Алина Антоновна – студентка 1 курса магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; linachurina@yandex.ru

Кузнецов Виталий Владимирович – д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии

Иванцова Наталья Андреевна – к. х. н., доцент кафедры промышленной экологии

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрены процессы очистки модельной сточной воды фармацевтического производства, содержащей в качестве активной фармацевтической субстанции тетрациклин. Проведены 3 этапа: коагуляция, электрохимическая очистка и сорбция. Получены значения концентрации загрязняющих веществ и ХПК на каждом этапе очистки. Установлено, что наибольшая эффективность очистки воды от тетрациклина достигается при применении электрохимического метода окисления.

Ключевые слова: тетрациклин, электроокисление, сорбция, коагуляция

WASTEWATER OF TREATMENT PHARMACEUTICAL ENTERPRISE FROM TETRACYCLINE

Churina A. A., Kuznetsov V. V., Ivantsova N. A.

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

The article considers the processes of purification of model wastewater of pharmaceutical production containing tetracycline as an active pharmaceutical substance. 3 stages were carried out: coagulation, electrochemical purification and sorption. The values of the concentration of pollutants and COD at each stage of purification were obtained. It has been established that the greatest efficiency of water purification from tetracycline is achieved by using the electrochemical oxidation method.

Keywords: tetracycline, electrooxidation, sorption, coagulation

Введение

В России существует множество промышленных предприятий, где согласно действующему постановлению Правительства РФ от 29 июля 2013 года № 644 (редакция от 26 июля 2018 года) «Об утверждении правил холодного водоснабжения и водоотведения и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» не достигается необходимый уровень очистки сточных вод перед их сбросом в городскую канализационную систему.

Фармацевтические сточные воды обычно образуются химико-синтетическим способом и, следовательно, содержат высокий уровень органических загрязнителей и биотоксичности. Стоки различных фармацевтических предприятий представляют собой сложные полидисперсные системы с многокомпонентным составом. Эти воды обладают высокими показателями биохимического потребления кислорода (БПК), химического потребления кислорода (ХПК), содержания взвешенных веществ, активных субстанций и других компонентов.

Традиционные методы очистки сточных вод зачастую неэффективны для стоков фармацевтических предприятий, поскольку активные субстанции, входящие в состав стоков устойчивы к окислению. Для таких устойчивых и высокотоксичных соединений перспективно использование передовых окислительных методов, в частности, электроокисление.

Суть метода электрохимической очистки сточных вод от загрязнений состоит в воздействии на загрязнённую жидкость постоянным электрическим током в специальном устройстве с нерастворимыми электродами, которые поляризуются в анодной области. Правильный выбор материала анода и продолжительности обработки являются ключевыми факторами для успешной электрообработки. Для окисления активных фармацевтических субстанций применяется электроды, состоящие из платины или алмаза, легированного бором (BDD).

Экспериментальная часть

Основной целью данной работы является изучение процессов электрохимической очистки сточной воды фармацевтического производства с использованием платинированного титана в качестве электрода. В процессе испытаний проведена постадийная очистка модельного стока фармацевтического предприятия с применением физико-химических, сорбционных и окислительных методов.

Объектом исследования является модельный раствор тетрациклина с исходной концентрацией 100 мг/л. Содержание тетрациклина определяли прямым фотометрическим методом при длине волны 365 нм. Состав полученного раствора исследовали с помощью нормативных документов, указанных в таблицах.

Таблица 1. Состав модельного раствора

Показатель	Методика определения	Значение
Тетрациклин	Спектрофотометрия	100 мг/л
ХПК	ПНД Ф 14.1:2:4.190-03	421 мгО/л
Сульфаты	ПНД Ф 14.1:2.159-2000	200 мг/л
Взвешенные вещества	ПНД Ф 14.1:2:4.254-09	98 мг/л
Водородный показатель pH	РД 52.24.495-2017.	6,45

На первом этапе очистки проводили реагентную обработку хлоридом трехвалентного железа, за счет которого растворимые остаточные микрополлютанты, присутствующие в сточной воде, переходят в хлопьевидный осадок (микровзвесь). Коагуляцию проводили в течение 15 минут в коагуляторе, где доза коагулянта составляла – 1 мл. После коагуляции пробу центрифугировали (300 об. 5 мин). На данной стадии преимущество удаляются взвешенные вещества.

Вторым этапом было проведение электрохимического окисления. В пробу вводили раствор электролита- хлорида натрия, для

увеличения плотности тока, при этом концентрация хлоридов в растворе составила 8 мг/л. Электроокисление модельного стока проводили в анодной области. Плотность тока составила 0,04 А/см², что является достаточной для электрохимической деструкции тетрациклина. Время обработки - 30 мин.

На финальном этапе очистки проводили сорбционную очистку с помощью угля марки Даусорб. Доза угля на 50 мл пробы составляла 0,1 грамм. Сорбцию проводили в статических условиях с помощью перемешивания на магнитной мешалке в течение 20 минут.

Таблица 2. Состав модельного раствора после реагентной обработки

Показатель	Методика определения	Значение
Тетрациклин	Спектрофотометрия	54 мг/л
ХПК	ПНД Ф 14.1:2:4.190-03	226 мгО/л
Взвешенные вещества	ПНД Ф 14.1:2:4.254-09	1,2 мг/л
Водородный показатель pH	РД 52.24.495-2017.	7,14
Хлориды	ПНД Ф 14.1:2.96-97	5,5 мг/л

Таблица 3. Состав модельного раствора после электроокисления

Показатель	Методика	Значение
Тетрациклин	Спектрофотометрия	5,2 мг/л
ХПК	ПНД Ф 14.1:2:4.190-03	90,4 мгО/л
Водородный показатель pH	РД 52.24.495-2017.	2,5
Хлориды	ПНД Ф 14.1:2.96-97	5,5 мг/л

Таблица 3. Состав модельного раствора после сорбции

Показатель	Методика	Значение
Тетрациклин	Спектрофотометрия	1,04 мг/л
ХПК	ПНД Ф 14.1:2:4.190-03	36,2 мгО/л
Водородный показатель pH	РД 52.24.495-2017.	2,5
Хлориды	ПНД Ф 14.1:2.96-97	0,7 мг/л
Взвешенные вещества	ПНД Ф 14.1:2:4.254-09	Ниже методики определения
Сульфаты	ПНД Ф 14.1:2.159-2000	12 мг/л

Заключение

Таким образом, общая степень очистки по тетрациклину составляет 98,9%, по ХПК – 91%. При условии сброса городской коллектор необходимо откорректировать значения pH. Постадийная технология очистки фармацевтических сточных вод с применением реагентных, окислительных и сорбционных методов позволяет достигать допустимых концентраций (ДК) на сброс по ХПК. В

ходе проделанной работы были получены данные, позволяющие говорить о перспективности процессов электроокисления тетрациклина в высоких значениях концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00067

УДК 663.052

Шапошникова М.С., Гурзо А.С., Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

Подбор эффективных бактериальных продуцентов экзополисахаридов**Шапошникова Мария Станиславовна**, студент бакалавриата группы Э-46 кафедры биотехнологии; e-mail: maria14032002@mail.ru**Гурзо Анна Сергеевна**, студент бакалавриата группы Э-37 кафедры биотехнологии; e-mail: an.gurzo03@gmail.com**Юдина Алеся Николаевна**, аспирант 2 курса кафедры биотехнологии; e-mail: a.n.yudina@yandex.ru.**Красноштанова Алла Альбертовна**, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии; e-mail: aak28@yandex.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье исследована способность культуры бактерий *Xanthomonas campestris*, представленной двумя штаммами: В-2228 и В-5335, к биосинтезу ксантана. Установлено, что при одинаковом накоплении биомассы более перспективным с точки зрения накопления ксантана является штамм *Xanthomonas campestris* В-5335. Подобраны условия культивирования микроорганизмов в составе йогуртовой закваски, обеспечивающие максимальный выход экзополисахаридов.

Ключевые слова: *Xanthomonas campestris*, экзополисахариды, ксантан, культивирование.

Selection of effective bacterial producers of exopolysaccharides

Shaposhnikova M.S., Gurzo A.S., Yudina A.N., Krasnoshtanova A.A.

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

The ability of *Xanthomonas campestris* bacterial culture, represented by two strains: B-2228 and B-5335, to biosynthesize xanthan was investigated in the article. It was found that at the same biomass accumulation *Xanthomonas campestris* strain B-5335 is more promising in terms of xanthan accumulation. The conditions for cultivation of microorganisms as part of yogurt starter, providing the maximum yield of exopolysaccharides, were selected.

Keywords: *Xanthomonas campestris*, exopolysaccharides, xanthan, cultivation.

Введение

В последние годы полисахариды находят применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, текстильной промышленности при добыче нефти и в ряде других областей народного хозяйства. Среди полисахаридов различного происхождения значительное место занимают экзополисахариды (ЭПС), продуцируемые бактериями. В состав многих препаратов, применяемых в медицине и ветеринарии, входят ЭПС различных бактерий [1–3]. Значительное внимание уделяется ЭПС молочнокислых бактерий, поскольку они обладают антимикробными, иммуномодулирующими, ранозаживляющими свойствами [4–6]. Молочнокислые бактерии играют важную роль во многих биотехнологических процессах. Они используются как стартовые культуры в производстве различных ферментированных молочных продуктов. С недавних пор некоторые молочнокислые бактерии используются в производстве продуктов функционального питания с пробиотическими свойствами. В последние годы повысился интерес к вязким закваскам, вырабатывающим экзополисахариды, способные повышать вязкость и влагоудерживающую способность сгустка. Данные закваски в процессе ферментации образуют естественные загустители, которые могут заменить стабилизаторы растительного и животного происхождения. Молочнокислые бактерии, образующие экзополисахариды, улучшают

реологические свойства и текстуру ферментированных молочных продуктов [7].

Еще одним примером микробного экзополисахарида является ксантан. Ксантан – природный продуцируемый бактериями р. *Xanthomonas*. Он применяется в пищевой промышленности в качестве загустителя и стабилизатора при приготовлении салатов и соусов, а в хлебопечении ксантан используется для поддержания формы и текстуры хлебобулочного изделия [8]. Также ксантан применяется в нефтеперерабатывающей промышленности (входит в состав буровых растворов) [9], в косметической промышленности (пасты, шампуни, гели для душа, кремы, лосьоны).

В настоящее время активно ведется поиск новых продуцентов экзополисахаридов, а также условий их выделения.

Поэтому целью данного исследования явилось сравнение эффективности синтеза ЭПС микроорганизмами, входящими в состав йогуртовой закваски, а также бактериями рода *Xanthomonas*.

Экспериментальная часть

В качестве микробных объектов исследования были выбраны: йогуртовая закваска, содержащая *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*, закваски, содержащие: 1) *Lactococcus lactis* spp. *lactis* *Lactococcus lactis* spp. *cremoris*, 2) *Lactococcus lactis* и *Streptococcus thermophilus*, а также *Xanthomonas campestris* В-2228 и *Xanthomonas campestris* В-5335.

Для культивирования молочнокислых бактерий использовали среду MRS состава (г/л): глюкоза – 15, дрожжевой экстракт – 9, MgSO_4 – 0,2; MnSO_4 – 0,2; K_2HPO_4 – 0,5; CH_3COONa – 2; Tween-80 – 1, а также среду 22-3 состава (г/л): лактоза – 20; сахароза – 30; дрожжевой экстракт 15; аскорбиновая кислота – 0,6; MgSO_4 – 0,2 MnSO_4 – 0,2, Tween-80 – 1.

Для биосинтеза ксантана использовали питательную среду следующего состава (г/л): сахароза (50% р-р) – 50, дрожжевой экстракт – 5, MgSO_4 – 1, MnSO_4 – 0,1, K_2HPO_4 – 7,5, KH_2PO_4 – 7,5, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0,5.

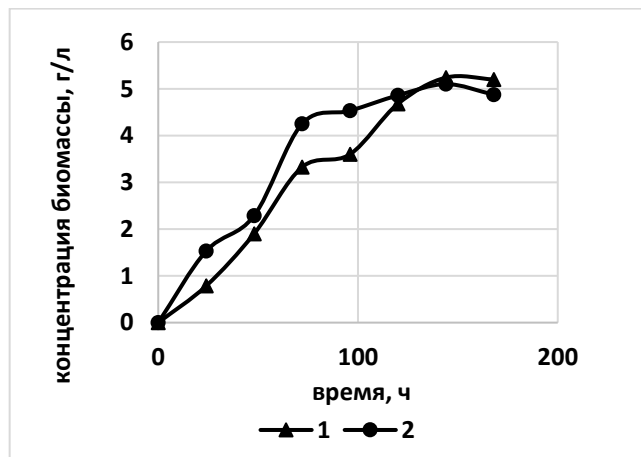
Объем питательной среды – 20 мл, количество вносимого инокулята составляло 10 % от объема питательной среды. pH среды перед стерилизацией доводили до 7,0 раствором 5M NaOH, сахарозу стерилизовали отдельно и вносили в стерильных условиях перед засевом. Культивирование проводили в колбах объемом 100 мл на термостатируемом шейкере при 180 об/мин и 27 °C в течение 6 суток.

В ходе процесса культивирования через каждые сутки отбирали пробы суспензии, отделяли биомассу центрифугированием и определяли ее массу после высушивания в сушильном шкафу при температуре 105°C. К надосадочной жидкости с целью осаждения экзополисахаридов приливали равный объем этилового спирта. Полученные суспензии выдерживали в течение 72 ч при температуре 4-6°C, после чего осадок полисахаридов отделяли центрифугированием и определяли его массу.

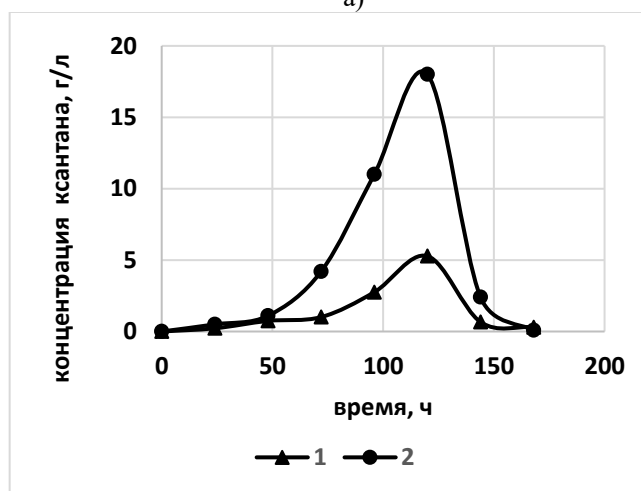
На первом этапе работы провели культивирование продуцента ксантана *Xanthomonas campestris*. Эксперимент проводили по описанной выше методике. На рис. 1 приведена кривая роста культуры, а также кривая накопления ксантана в процессе культивирования.

Из полученных данных видно, что максимальный прирост биомассы продуцента ксантана происходит на шестые сутки, а наибольшая концентрация ксантана, продуцируемого бактерией *Xanthomonas campestris*, наблюдается на 5-е сутки. Поэтому для достижения предельного выхода полисахарида необходимо культивировать до накопления максимального количества биомассы, то есть до 4-5 суток. Следует отметить, что накопление биомассы для обоих штаммов примерно одинаково, однако, выход ксантана примерно в 4 раза выше для штамма *Xanthomonas campestris* B-5335. После 144 ч культивирования наблюдается снижение концентрации ксантана, что может быть обусловлено его деструкцией.

На втором этапе работы провели культивирование йогуртовой закваски на средах MRS и 22-3. Полученные результаты приведены на рис.2, из которого следует, что наиболее эффективной средой, как с точки зрения накопления биомассы продуцента, так и выхода экзополисахаридов, наиболее эффективной является среда 22-3. Причем накопление экзополисахаридов происходит синхронно накоплению биомассы.

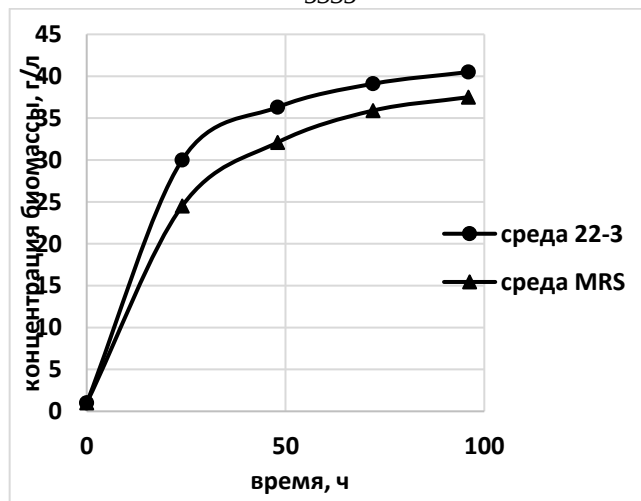


а)



б)

Рисунок 1. Динамика прироста биомассы продуцента ксантана (а) и количество выделенного ксантана в процессе культивирования (б). 1 – штамм *Xanthomonas campestris* B-2228, 2 – штамм *Xanthomonas campestris* B-5335



а)

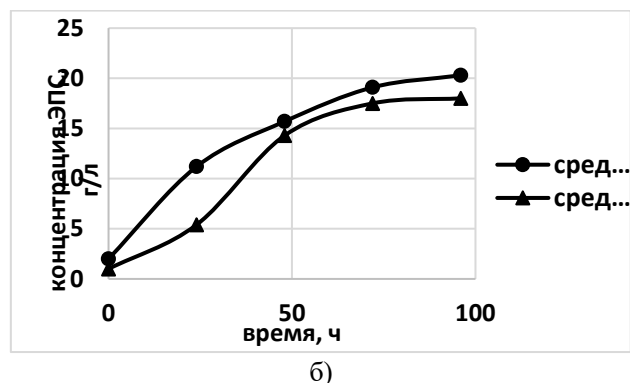


Рисунок 2. Динамика роста сообщества микроорганизмов йогуртовой закваски (а) и накопления экзополисахаридов (б) на различных питательных средах.

Поэтому дальнейшие исследования проводили на среде 22-3. Поскольку эффективность культивирования микробного продуцента в значительной степени зависит от источника углерода, то на следующем этапе работы к минеральной основе среды 22-3 добавляли различные углеводные субстраты: глюкозу, галактозу или сахарозу с концентрациями – 30 г/л. Эксперимент проводили аналогично вышеописанному. Полученные результаты представлены на рис.2.

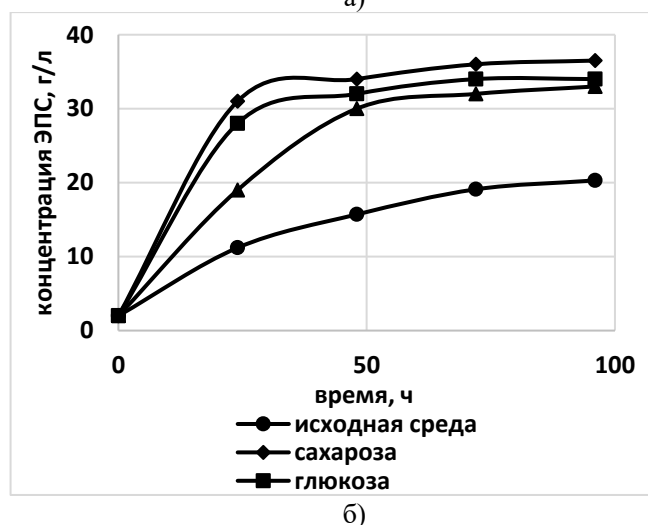
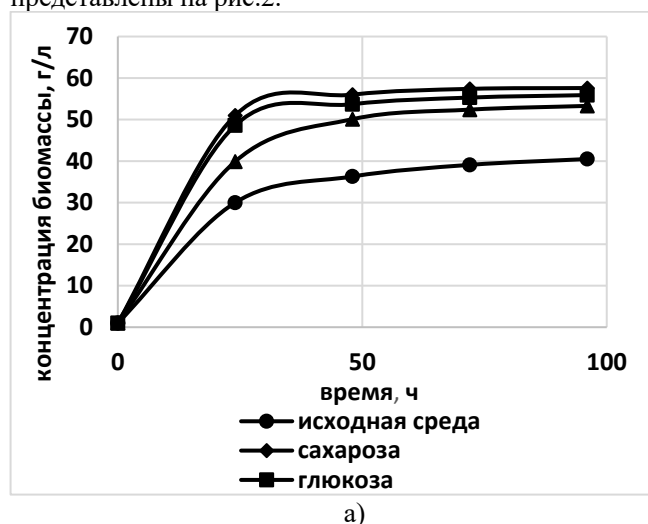


Рисунок 3. Динамика роста сообщества микроорганизмов йогуртовой закваски (а) и накопления экзополисахаридов (б) на среде 22-3 с различными источниками углерода.

Из представленных данных следует, что использование сахарозы в качестве источника углерода позволяет увеличить выход биомассы примерно в 1,5 раза, а выход экзополисахаридов возрастает в сравнении с обычной средой в 1,8 раза. Поэтому в качестве наилучшего источника углерода целесообразно выбрать сахарозу.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что штамм *Xanthomonas campestris* B-5335, обладает большей продуктивностью ксантана. Подобраны условия культивирования микроорганизмов в составе йогуртовой закваски, обеспечивающие максимальный выход экзополисахаридов. Установлено, что использование сахарозы в качестве источника углерода позволяет увеличить выход биомассы примерно в 1,5 раза, а выход экзополисахаридов возрастает в сравнении с обычной средой в 1,8 раза.

Список литературы

1. Ганина В.И., Рожкова Т.В. Анализ зарубежных исследований в области молочнокислых бактерий, синтезирующих экзополисахариды // Изв. вузов. Пищ. технол. – 2005. – № 5-6. – С. 65-66.
2. Лахтин М. В., Лахтин В.М., Алешкин А.В. Экзополимеры пробиотических лактобацилл и бифидобактерий (новые подходы и свойства) // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. – 2012. – Т. 87. – № 5. – С. 257-261.
3. Ботина С.Г., Рожкова И.В., Семенихина В.Ф. Использование штаммов молочнокислых бактерий, синтезирующих экзополисахариды, в производстве кисломолочных продуктов питания // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2010. – № 1. – С. 38-40.
4. Урядова Г.Т., Фокина Н.А., Карпунина Л.В. Изучение антимикробных свойств экзополисахаридов молочнокислых бактерий // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 2.
5. Zhao W., Liu Y., Latta M., Ma W. Probiotics database: a potential source of fermented foods.// International Journal of Food Properties. – 2019. – Vol. 22 – № 1. – P. 197–216.
6. Szutowska J. Functional properties of lactic acid bacteria in fermented fruit and vegetable juices: a systematic literature review // European Food Research and Technology. – 2020. – Vol. 246. – № 3. – P. 357–372.
7. Джакибаева, Г., Тлеубекова, Д., Бердалиева, А., Баймаханова, Г., Байдалинов, А. Способность молочнокислых бактерий синтезировать экзополисахариды. //Микробиология және вирусология. 2022. – №4(35). – С.27–37.
8. BeMiller, J. N. Xanthan. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists // Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. – 2019. – P.261–269.
9. 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.

УДК 504.38; 504.054

Шлапак С.А., Тихонова И.О.

Оценка выбросов парниковых газов по этапам жизненного цикла отхода на примере отработанных шин

Шлапак Софья Александровна – студентка 1 курса магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; s.shlapak2809@yandex.ru

Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены основные способы утилизации отработанных покрышек. Рассчитаны выбросы парниковых газов на различных этапах обращения с отходами. Показано, что минимальные удельные выбросы образуются при утилизации механическим способом и пиролизом с оборотным циклом; максимальные - при утилизации термическим способом в качестве альтернативного топлива.

Ключевые слова: парниковые газы; отработанные покрышки; вторичные материальные ресурсы.

Assessment of greenhouse gas emissions by stages of the waste life cycle using the example of used tires

Shlapak S.A., Tikhonova I.O.

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

The main methods of recycling used tires are considered. Greenhouse gas emissions at various stages of waste management are calculated. It has been shown minimal specific emissions occur during mechanical transmission and reverse cycle pyrolysis; maximum - when utilized thermally as an alternative fuel.

Keywords: greenhouse gases; used tires; secondary material resources.

На сегодняшний день имеются два основных способа утилизации отходов отработанных покрышек: механический и термический. Термический метод включает в себя использование отработанных шин в качестве альтернативного топлива и сырья для пиролиза. Разные способы утилизации рассматривались для двух городов – Москва и Липецк. В работе были рассчитаны выбросы парниковых газов (далее – ПГ) по этапам жизненного цикла отхода.

1. Механическая утилизация

В Москве и Московской области есть три компании, занимающиеся механической утилизацией отработанных покрышек - Дмитровский завод РТИ, «Комбинат Экологического Обслуживания» (КЭО) и ООО «Орис Пром». В Липецке имеется одна компания – «Экоцентр утилизации и инновационных технологий». Заводы утилизируют автомобильные шины, утратившие свои потребительские свойства, механическим способом с получением текстильного корда, металлического корда, резиновой крошки

различных фракций, а также резинового порошка. Резиновая крошка используется при строительстве детских и спортивных площадок, а резиновый порошок – в качестве модификатора для асфальтобетонных смесей, производства гидроизоляции и строительных материалов, а также в качестве сорбента в нефтегазовой отрасли [1].

Транспортировка к месту утилизации. В г. Москве есть специальные точки сбора отработанных покрышек (контейнеры или шинсервисы), а в г. Липецке такими точками являются магазины автозапчастей. Согласно Руководящим принципам национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006 [2], выбросы от транспорта оценивались с использованием методологии, основанной на пройденном расстоянии для различных видов транспорта. В табл. 1 представлены результаты расчетов выбросов ПГ для легкого бензинового и тяжелого дизельного транспорта.

Таблица 1. Выбросы ПГ ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$) при транспортировке отработанных шин к месту утилизации

		Дмитровский РТИ		«КЭО»		«Орис Пром»	«Экоцентр»
		81 км	75 км	57 км	62 км	58 км	5,3 км
		Выбросы ПГ в пересчёте на г CO_2 -экв., г/т покрышек					
Легковой бензиновый грузовой транспорт (5 т)	Транспорт с малыми выбросами (ТМВ)	11,4	10,84	9,14	9,61	9,23	4,25
	Катализаторы без окисления	89,84	83,35	63,88	69,3	64,96	7,97
	Ранние тройные катализаторы	232,86	216,31	166,67	180,46	169,43	24,1
Тяжелый дизельный транспорт (15 т)	Полностью улучшенные, средние или неконтролируемые	5,3	4,91	3,72	4,05	3,78	0,29

В результате показано, что при использовании легкового бензинового грузового транспорта (5 т) с ранними тройными катализаторами образуется максимальное количество выбросов ПГ (Дмитровский завод РТИ, расстояние – 81 км), также следует отметить, что при использовании грузового транспорта с нагрузкой 15 т удельный выброс ПГ меньше чем при использовании грузового транспорта с возможностью загрузки 5 т. Выбор варианта транспорта с наименьшими выбросами ПГ для г. Липецк аналогичен сделанному выбору для г. Москва - необходимо использовать тяжелый дизельный транспорт.

Механическое дробление. При утилизации отработанных шин выбросы загрязняющих вещества (ЗВ) происходят на стадиях первичного измельчения и дробления до конечной фракции. Основные ЗВ на данных этапах – железа оксид и взвешенные вещества, включая пыль хлопковую и пыль резинового вулканизата. ПГ при утилизации механическим способом не образуются.

2. Термическая утилизация в качестве альтернативного топлива

Таблица 2. Выбросы ПГ ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$) при транспортировке отработанных шин к месту утилизации

Завод-утилизатор	Потенциальное кол-во используемого АТ, тыс. т/год	Кол-во поездок на грузовом транспорте 5 т, ед./год	Выбросы ПГ в пересчёте на т CO_2 -экв./год	Выбросы ПГ на 1 т АТ, т CO_2 -экв./т АТ
ООО «ХайдельберЦемент Рус»	104	20800	52,624	$5,06 \cdot 10^{-4}$
Щуровский цементный завод, г. Коломна	136	27200	65,28	$4,8 \cdot 10^{-4}$
АО «Липецкцемент»	35,7	7140	1,285	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Вариантом с наименьшими выбросами ПГ является АО «Липецкцемент», что объясняется небольшим расстоянием при транспортировке и наименьшим потенциальным объемом используемого АТ. Наихудший вариант по удельным выбросам ПГ – ООО «ХайдельберЦемент Рус» несмотря на то, что количество поездок здесь меньше, чем у Щуровского цементного завода, но АТ на заводе в г. Коломна используется больше, следовательно, удельные выбросы будут меньше.

Альтернативное топливо. На цементном заводе при производстве клинкера 1,6 млн. т/год расходуется 214 000 т угля. При замещении основного топлива на 30% АТ происходит снижение использования ископаемого топлива до 150 000 т/год, при этом расходуется 104 000 АТ/год (0,065 т АТ/т клинкера).

Выполнен расчет выбросов ПГ от стационарного сжигания топлива без использования АТ и с использованием АТ согласно [5]. При стационарном сжигании твердого топлива происходит выброс CO_2 ; выбросы CH_4 и N_2O , потенциально возникающие – не учитываются. В результате расчетов показано, что выбросы CO_2 от стационарного сжигания топлива за 1 год без применения АТ (499 531,64 т CO_2) превышают значения выбросов при сжигании с использованием АТ (445 507 т CO_2). В табл. 3 приведены суммарные выбросы ПГ газов при транспортировке и утилизации отработанных покрышек за 1 год на выбранных заводах.

Отработанные шины можно использовать в качестве альтернативного топлива (АТ) на заводах по производству цемента. Применение отработанных шин в цементной промышленности позволяет экономить 1-2 % основного вида топлива. При сжигании отработанных шин при производстве цемента может быть сокращен на 30 % расход ископаемых энергоносителей [3]. Данную схему утилизации отработанных шин можно применить на следующих заводах: Щуровский цементный завод, филиал ООО «ХайдельберЦемент Рус» в п. Новогуровский, АО «Липецкцемент» [4].

Транспортировка к месту утилизации. Согласно расчетам выбросов ПГ при транспортировке отработанных шин к месту их утилизации [2], при использовании тяжелого дизельного транспорта (15 т) образуются минимальные удельные выбросы ПГ. Однако для дальнейших расчетов был выбран вариант с образованием наибольших выбросов ПГ – легковой бензиновый грузовой транспорт (5 т) с ранними тройными катализаторами. В табл. 2 представлены данные о выбросах ПГ за год при транспортировке отходов к месту утилизации.

Таблица 3. Суммарный выброс ПГ (транспортировка + сжигание)

Завод-утилизатор	МГЭИК ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$)	
	Суммарные выбросы ПГ, т/год	Суммарные выбросы ПГ, т/т АТ
ООО «ХайдельберЦемент Рус»	445 559,6	4,284
Щуровский цементный завод	574 639,9	4,225
АО «Липецкцемент»	153 033,2	4,287

Согласно расчетам, вариантом с наименьшими удельными выбросами ПГ является Щуровский цементный завод (г. Коломна), потому что на нем потенциально можно использовать наибольшую массу АТ.

3. Термическая утилизация – пиролиз

Пиролиз – еще один из способов утилизации отработанных шин. Для расчета выбросов ПГ принята установка производительностью 3650 т/год, расположенная в Рузском районе Московской области на расстоянии 93 км от места сбора отработанных покрышек.

Транспортировка. В результате расчетов, согласно [2], наилучшим вариантом с минимальными удельными выбросами ПГ является использование тяжелого дизельного транспорта (6,1 г CO_2 -экв.), а при

транспортировке легковым бензиновым грузовым транспортом с ранними тройными катализаторами образуются максимальные выбросы ПГ (265,95 г CO₂-экв).

Для дальнейших расчетов был выбран вариант с образованием наибольших выбросов ПГ – легковой

бензиновый грузовой транспорт (5 т) с ранними тройными катализаторами. В табл. 4 представлены данные о выбросах ПГ за год при транспортировке отхода к месту утилизации.

Таблица 4. Выбросы ПГ при транспортировке отработанных шин к месту утилизации

Расход покрышек на предприятии при утилизации пиролизом, т/год	Количество поездок на грузовом транспорте 5 т, ед./год	Выбросы ПГ в пересчёте на т CO ₂ -экв./год	Выбросы ПГ на 1 т утилизируемых покрышек, т CO ₂ -экв./т покрышек
3 650	730	0,97	2,6*10 ⁻⁴

Сырье для пиролиза. Для расчета был принят состав пиролизных неконденсированных газов при использовании отработанных шин (% масс.): CH₄ – 32,2%; N₂ – 19,5%; H₂ – 12-28%; CO – 12,2%; CO₂ – 6,8%. в данном случае ПГ являются – CH₄ и CO₂. Производительность установки по пиролизному газу – до 1500 м³/сут. В результате расчетов было получено, что выбросы CH₄ составят 78,51 т/год, а выбросы CO₂ – 45,72 т/год. Выбросы ПГ от установки пиролиза составят 2 008,47 т CO₂-экв./год, удельные выбросы ПГ – 0,55 т CO₂-экв./т покрышек.

Суммарные выбросы ПГ от транспортировки отходов к месту утилизации и установки пиролиза составят 2009,44 т CO₂-экв./год, удельные выбросы ПГ – 0,55 т CO₂-экв./т покрышек.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что основной вклад в выбросы ПГ будет вносить сам процесс пиролиза, вклад от транспортировки – минимальный. Тем не менее, возможна модификация технологии для предотвращения выбросов пиролизных газов и использования их для дальнейшей переработки в тепловую или электрическую энергию, путем возврата обратно в процесс пиролиза для поддержания необходимой температуры. Данный способ способствует увеличению энергоэффективности процесса и исключает выброс ПГ при использовании

установки пиролиза. Таким образом выбросы ПГ от установки составят 0 т CO₂-экв./год. Изменённые суммарные выбросы составят 0,97 т CO₂-экв./год, удельные выбросы ПГ – 2,6*10⁻⁴ т CO₂-экв./т покрышек.

Заключение

Сравнение выбросов ПГ на этапе сбора, транспортировки и утилизации при различных вариантах обращения с отработанными покрышками представлено в табл. 5. Данные взяты для вариантов с максимальными выбросами ПГ.

Выводы: на этапе сбора отработанных покрышек не образуются выбросы ПГ; минимальные удельные выбросы образуются при утилизации механическим способом и пиролизом с оборотным циклом; максимальные - при утилизации термическим способом в качестве АТ. Несмотря на то, что при утилизации отработанных шин механическим способом образуются минимальные выбросы ПГ, у получаемой резиновой крошки есть ряд недостатков: перенасыщенность рынка данным видом продукции и высокая стоимость в сравнении с другими продуктами утилизации шин. Также стоит отметить, что использование отработанных покрышек в качестве АТ на цементных заводах способствует снижению выбросов ПГ от данной отрасли.

Таблица 5. Выбросы ПГ при различных вариантах обращения с отработанными покрышками [т CO₂-экв./т отходов]

Способ утилизации	Этап сбора	Этап транспортировки [2]	Этап утилизации [5]
Механический	0	2,33*10 ⁻⁴	0
Термический (в качестве АТ)	0	6,29*10 ⁻⁵	4,287
Термический (пиролиз)	0	2,66*10 ⁻⁴	0,55
Термический (пиролиз с оборотным циклом)	0	2,66*10 ⁻⁴	0

Список литературы

1. Утилизация шин // Дмитровский Завод РТИ URL: <https://dz-rti.ru/utilization/shiny/> (дата обращения: 26.11.2023).
2. МГЭИК 2006, Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006 г., Подготовлено Программой МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов, Игглестон Х.С., Буэндиа Л., Мива К., Нгара Т. и Танабе К. (редакторы). Опубликовано: ИГЕС, Япония.
3. Ламзина И. В., Желтобрюхов В. Ф., Шайхiev И. Г. Зарубежная практика использования альтернативного топлива из отходов для цементной

промышленности //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 17. – С. 85-88.

4. ИТС 6-2022 Производство цемента / [Электронный ресурс] // БЮРО НДТ: [сайт]. — URL: https://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1843&etkstructure_id=1872 (дата обращения: 19.12.2023).

5. Приказ Минприроды России от 27.05.2022 № 371 "Об утверждении методик количественного определения объемов выбросов парниковых газов и поглощений парниковых газов" (Зарегистрировано в Минюсте России 29.07.2022 № 69451).

УДК 544.526.2, 544.433.3

Шлыкова А.Ю., Гуина Е.М.

Оценка эффективности очистки воды от метиленового синего с помощью фотохимического окисления и Фентон-процесса

Шлыкова Анастасия Юрьевна - студентка 3 курса бакалавриата группы Э-33 факультета биотехнологии и промышленной экологии, madam.shlyckowa2018@yandex.ru

Гуина Елизавета Максимовна – студентка 3 курса бакалавриата группы Э-33 факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрены методы очистки сточных вод от метиленового синего с помощью фотокаталитической деструкции и Фентон-процесса. Получены значения эффективности обработки раствора в двух процессах. Доказано, что в процессе фотолиза добавление персульфата калия, а в Фентон-процессе увеличение концентрации Fe^{2+} , увеличивает эффективность очистки.

Ключевые слова: метиленовый синий, фотоокислительная деструкция, Фентон-процесс, очистка.

Evaluation of the effectiveness of water purification from methylene blue using photochemical oxidation and the Fenton-process.

Shlykova A. Y., Guina E. M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

Russian Federation

The article discusses methods of wastewater treatment from methylene blue using photocatalytic degradation and the Fenton-process. The values of the efficiency of the solution treatment in two processes are obtained. It has been proven that the addition of potassium persulfate in the photolysis process, and an increase in the concentration of Fe^{2+} in the Fenton-process, increases the purification efficiency.

Keywords: methylene blue, photo-oxidative degradation, Fenton-process, purification.

Введение

Текстильная промышленность – это один из источников глобальных экологических проблем. Во-первых, предприятия используют большое количество воды: на производство 1 кг ткани требуется около 100-200 кг воды [1]. Во-вторых, сточные воды текстильной промышленности содержат значительное количество стойких красителей, которые являются серьёзным источником загрязнения, эвтрофикации и возмущений в водной флоре и фауне [2].

Метиленовый синий (МС) – один из распространённых органических загрязнителей, получивший широкое применение в текстильной и химической промышленности, а также в медицине. Его нельзя разлагать в ходе обычного процесса очистки воды ввиду его сложной гетероциклической ароматической структуры, высокой устойчивости к свету, температуре и воде. Поэтому это вещество вызывает серьёзное загрязнение гидросферы [3].

Целью данного исследования было изучение эффективности деструкции МС с помощью фотолиза в присутствии персульфата калия и Фентон-процесса.

Экспериментальная часть.

Часть I. Фотохимическая деструкция раствора метиленового синего

Исследование проводили на лабораторной установке квазипараллельного пучка производителя ООО «Научно-Производственное Предприятие «Мелитта» (Россия)». В качестве источника УФ-

излучения применяли импульсную ксеноновую лампу (ИКЛ) ФП-05/120 при частоте 6,6 Гц, плотность энергии которой при данных условиях составляла 30 Дж/м². Установка представляет собой закрытый короб, в котором ИКЛ располагается на расстоянии 32 см от исследуемого раствора и облучает при непрерывном перемешивании. Во избежание возможного перегрева пробы при длительном облучении, в боковых стенках корпуса расположены вентиляторы.

В качестве объекта исследования был взят модельный водный раствор метиленового синего с концентрацией 5 мг/л и объёмом 100 мл. Время облучения варьировалось от 1 до 30 минут. Измерения концентраций проводились методом прямой фотометрии по калибровочному уравнению для данного раствора при длине волны 600 нм.

В ходе первой серии опытов была проведена фотоокислительная деструкция метиленового синего при различных pH раствора. В различные промежутки времени (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30 минут) были отобраны пробы для оценки эффективности. По результатам данных экспериментов было обнаружено, что эффективности обработки красителя оказались примерно одинаковыми и составляют ~ 64,5 %. Поэтому дальнейшие опыты по фотоокислению МС были проведены при нейтральном pH.

В ходе второй серии опытов была произведена оценка эффективности фотокаталитической деструкции раствора метиленового синего при добавлении катализатора. В качестве гомогенного

катализатора был использован персульфат калия (3%) в различных дозах. Добавленное вещество обладает высокой окислительной способностью образующихся при их активации сульфатных анион-радикалов. Персульфаты практически не теряют активность в течение времени и легко дозируются. Благодаря инертности $K_2S_2O_8$ малотоксичны и относятся к загрязнителям, которые ухудшают лишь органолептические свойства [4]. На рисунке 1 представлен график зависимости эффективности очистки раствора МС от времени обработки.

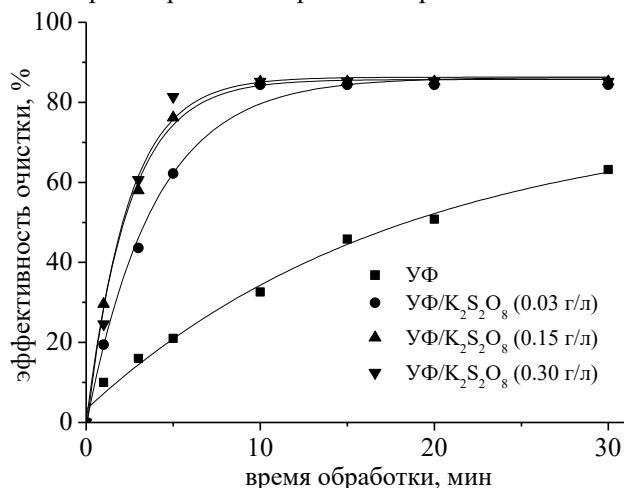


Рисунок 1. Оценка эффективности фотоокисления раствора метиленового синего.

В ходе проделанных опытов можно сделать вывод, что добавление персульфата калия ускоряет процесс фотолиза и увеличивает эффективность очистки растворов с 64,5% до 85%.

Часть II. Фентон-процесс.

В первом эксперименте были взяты 3 алиquotы раствора метиленового синего объемом 100 мл с разной концентрацией (5, 10 и 20 мг/л). В каждую пробу добавляли по 0,5 мл пероксида водорода (3% H_2O_2), 1 каплю серной кислоты (H_2SO_4) и 5 мл $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с концентрацией Fe^{2+} 60 мг/л. Установлено, что увеличение концентрации МС в 4 раза практически не изменяет эффективность очистки и остается в пределах 90-95% при времени обработки 10 мин.

Во втором эксперименте для исследования процесса окисления был приготовлен водный раствор метиленового синего с концентрацией 20 мг/л и объемом 400 мл. Были взяты четыре алиquotы исходного раствора объемом 100 мл и помещены в стаканы объемом 250 мл, в которые затем добавляли по 0,5 мл пероксида водорода (3% H_2O_2), 1 каплю серной кислоты (H_2SO_4) и разные объемы (1, 2, 3, 5 мл) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с концентрацией Fe^{2+} 60 мг/л. Далее изучали кинетику путем измерения оптической плотности растворов в разные промежутки времени (1, 3, 5, 10 минут). На рисунке 2 представлен график зависимости эффективности обработки раствора МС от времени обработки.

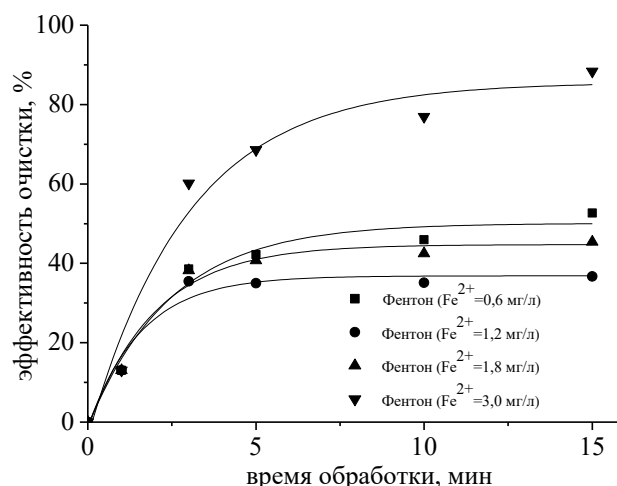


Рисунок 2. Оценка эффективности Фентон-окисления раствора метиленового синего.

По приведенным данным можно сделать выводы об эффективности окисления. Наибольшая эффективность достигается при дозе 3,0 мг/л Fe^{2+} - 88,4%.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что фотоокислительная деструкция – это эффективный метод разложения водного раствора метиленового синего с концентрацией 5 мг/л. Добавление гомогенного катализатора в виде персульфата калия - $K_2S_2O_8$ помогает уменьшить время облучения и увеличить эффективность фотодеструкции. Также Фентон-процесс является эффективным методом очистки от МС.

Однако при использовании Фентон-процесса необходимо подкислять раствор, что привносит в окружающую среду новые загрязнения, поэтому фотолиз – перспективный и наиболее безопасный для природы метод очистки сточных вод.

Список литературы

- Евлантьев С.С, Войтюк А. А., Сахарова Н. А. Исследование методов очистки сточных вод текстильного производства от красителей // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань: АИСИ. – 2012. – С. 111-113.
- Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water / Ammar Houas [and other] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 31, No 2. – P. 145-157.
- Фотокаталитическая деструкция метиленового синего новой аллотропной формой графитоподобного нитрида углерода / Бахромов И.А. [и др.] // Universum: химия и биология. - 2023. - № 9-2 (111). - С. 37-40.
- Хандархаева М. С., Асеев Д. Г., Сизых М. Р., Батоева А. А. Окисление атразина в водных растворах фотоактивированным персульфатом калия // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 11. – С.1657-1662.

УДК 579.222.3

Абрамова А.А., Кочетков С.А., Калёнов С.В.

Изменение в составе клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis* при длительном периодическом стрессовом воздействии

Абрамова Анастасия Александровна – студентка 3-его курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Кочетков Степан Александрович. – аспирант 2-го года обучения кафедры экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Калёнов Сергей Владимирович – д.т.н. профессор кафедры биотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В работе изучено влияние адаптации к пероксиду водорода при внесении его в различных концентрациях в периодическом режиме на физиологические характеристики дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis*. В адаптированных линиях дрожжей по сравнению с контрольными наблюдалось повышение содержания белка, РНК и общего содержания восстановительных эквивалентов. Такие изменения свидетельствуют о существенной перестройке метаболизма дрожжей, полученные результаты могут быть использованы для интенсификации промышленных биотехнологических процессов.*

Ключевые слова: пероксид водорода, дрожжи, стресс, *Saccharomyces carlsbergensis* *Saccharomyces cerevisiae*.

Changes in the composition of yeast cells *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces carlsbergensis* under long-term periodic stress exposure

Abramova A.A., Kochetkov S.A., Kalenov S.V.

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

*The work studied the effect of adaptation to hydrogen peroxide when introducing it in various concentrations in a periodic mode on the physiological characteristics of the yeasts *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces carlsbergensis*. In the adapted yeast lines, compared with the control lines, an increase in the content of protein, RNA and total content of reducing equivalents was observed. Such changes indicate a significant restructuring of yeast metabolism; the results obtained can be used to intensify industrial biotechnological processes.*

Key words: hydrogen peroxide, yeast, stress, *Saccharomyces carlsbergensis* *Saccharomyces cerevisiae*.

Введение

Долгое время было принято считать, что стресс негативно влияет на процессы культивирования микроорганизмов: способствует уменьшению выхода биомассы, задержке и подавлению роста, снижению выхода многих биологически активных веществ, при этом он также ингибирует процессы биотрансформации и биodeградации веществ, а при слишком сильном воздействии может приводить к гибели культуры [1,2]. В этой связи мало внимания уделялось эффектам, связанным с защитными механизмами ответа на стресс и использованию таких эффектов в биотехнологии [3].

Исследования последних лет показывают, что стрессирование может быть использовано для улучшения показателей культивирования микроорганизмов и интенсификации производственных биотехнологических процессов. При умеренном или временном воздействии факторов стресса на культуру может происходить адаптация и перестройка клеточной биохимии, которая может приводить к усилению физиологической активности микроорганизмов, их повышенной устойчивости к стрессору, а также к производству ими новых метаболитов [4-7].

Целенаправленное воздействие факторов стресса на культуру ради достижения технологического эффекта является развивающимся направлением, которое активно исследуется в настоящие дни. Стрессовое воздействие на клетку влечёт за собой окислительный стресс. Для этого состояния характерно повышенное содержание активных форм кислорода (АФК) в клетке [8].

Существует множество путей создания АФК внутри клетки, которые ведут к состоянию окислительного стресса: субстрат-лимитирующее, тепловое, токсическое и осмотическое воздействия, различные типы излучений, добавление веществ – генераторов АФК. Удобным для лабораторных исследований агентом, вызывающим стрессирование культуры, является пероксид водорода. [9].

В данной работе изучалась физиологическая реакция дрожжевых культур на периодическое внесение пероксида водорода в разных концентрациях и происходящие при этом адаптационные изменения.

Экспериментальная часть

В ходе работы дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* Meyen T-985 и *Saccharomyces carlsbergensis* культивировались на питательной среде следующего

состава, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 5,0, K_2HPO_4 – 1,0, KCl – 0,15, $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2, CaCl_2 – 0,05, дрожжевой экстракт – 0,5, сахара – 5, 30 или 150, вода – водопроводная, pH 5,8. В качестве стрессового агента использовался пероксид водорода.

Эксперименты с дрожжами в колбах 250 мл при объеме среды 50 мл проводились в термостатируемой качалке с числом оборотов 150 об/мин при начальном значении pH среды 5,5 при рассеянном освещении. Компоненты среды стерилизовали при 0,5 атм в автоклаве в течение 30 мин. Посевной материал составлял 10% об. Эксперимент проводился с тремя линиями дрожжей: Ск, Ск (*Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis*) – контрольные варианты, Са*, Са, Са – варианты с внесением пероксида. Культивирование дрожжей проводили в течение суток при 30 °С, вносили пероксид водорода и через 6-24 часа пересевали содержимое колб на новую питательную среду. Перед измерением характеристик биомассы проводили не менее 10 таких периодических пересевов – пассажей. H_2O_2 вносили в двух концентрациях: для линий Са*, Са* – 0,6 г/л, для линий Са, Са – 6 г/л. Оптическую плотность биомассы определяли спектрофотометрически. Биомассу перед проведением измерений отмывали от компонентов среды. Содержание сырого протеина определяли помощью метода Кьельдаля, РНК – методом Спирина.

Содержание НАД^+ определяли спектрофотометрическим методом, измеряя нарастание поглощения при 340 нм в присутствии этанола и фермента алкогольдегидрогеназы.

Изменения в состоянии клеток дрожжей фиксировались при высеве клеток из разных линий на твердую среду с внесением в нее пероксида водорода. Было показан рост выживаемости дрожжевых

культур в адаптированных к пероксиду линиях по сравнению с контролем при высеве на агаризованную питательную среду с 0,1-0,25 г/л H_2O_2 .

В пассаже перед измерением содержания компонентов в биомассе пероксид водорода не вносился в среду, анализы производились с суточными культурами.

В адаптированных к пероксиду линиях дрожжей наблюдалось повышение содержания сырого протеина, причем эти различия существенны: в линиях Са и Са по сравнению с контролем рост содержания сырого протеина составил 19,99 и 15,84 % соответственно.

Таблица 1. Изменение содержания сырого протеина в линиях *Saccharomyces cerevisiae*

Линии <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Содержание сырого протеина
Са*	32,94 ± 0,35 %
Са	49,92 ± 0,41 %
Ск	29,93 ± 0,28 %

Таблица 2. Изменение содержания сырого протеина в линиях *Saccharomyces carlsbergensis*:

Линии <i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	Содержание сырого протеина
Са*	49,48 ± 0,43 %
Са	60,00 ± 0,23 %
Ск	44,16 ± 0,39 %

Содержание РНК в биомассе адаптированных к пероксиду вариантов коррелирует с ростом содержания сырого протеина в биомассе

Таблица 2. Содержание РНК в биомассе дрожжей

Са	Са*	Ск	Са	Са*	Ск
7,03%±0,29	6,25%±0,37	3,51%±0,23	7,31%±0,33	7,13%±0,41	5,23%±0,42

Анализ содержания НАД^+ в биомассе неадаптированной и адаптированных линий дрожжей, выполненный со штаммом Т-985, показал, что в адаптированных линиях Са* содержание НАД^+ существенно выше, чем в контрольной линии без внесения H_2O_2 (рисунок 1).

Увеличение содержания НАД^+ в клетках дрожжей косвенно свидетельствует об увеличении общего содержания восстановительных эквивалентов в адаптированных к пероксиду линиях клеток, т.к. обычно, соотношение $\text{НАД}^+/\text{НАДН}$ очень велико и содержанием НАДН пренебрегают.

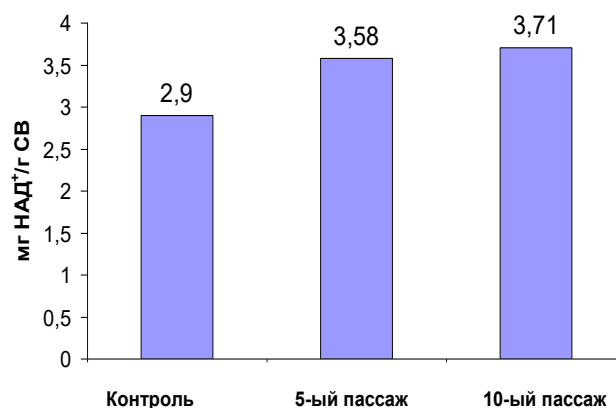


Рис. 1. Изменение содержания НАД^+ в линиях дрожжей по мере адаптации к пероксиду водорода.

Заключение

Было изучено влияние окислительного стресса на характеристики дрожжей при адаптации их к внесению пероксида водорода в различных концентрациях. Показаны адаптационные изменения в различных линиях дрожжей: по сравнению с контролем во всех адаптированных образцах существенно увеличивается содержание белка и нуклеиновых кислот и НАД⁺.

Список литературы

1. Гесслер Н. Н., Аверьянов А. А., Белозерская Т. А. Активные формы кислорода в регуляции развития грибов (обзор) //Биохимия. – 2007. – Т. 72. – №. 10. – С. 1342-1364.
2. Li Q., Harvey L. M., McNeil B. Oxidative stress in industrial fungi //Critical reviews in biotechnology. – 2009. – Т. 29. – №. 3. – С. 199-213.
3. Байляк М. М., Семчишин Г. М., Луцак В. И. Влияние перекиси водорода на активности антиоксидантных ферментов *Saccharomyces cerevisiae* зависит от особенностей штаммов //Биохимия. – 2006. – Т. 71. – №. 9. – С. 1243-1253.
4. Фетисова А. В., Иларионов С. А. Содержание свободных аминокислот в культуральной среде дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, растущих при различных концентрациях меди //Приволжский научный вестник. – 2013. – №. 11 (27). – С. 47-50.
5. Смашевский Н. Д. Функционально-биохимические изменения дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* Краснодарской расы индуцированные адаптацией к пизамину природному антивитамину пантотеновой кислоты из проростков гороха //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – №. 1. – С. 25-30.
6. Горячая И. П., Зинченко В. Д., Буряк И. А. Устойчивость мембран дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* к холодовым воздействиям в условиях окислительного стресса //Региональные геосистемы. – 2014. – Т. 26. – №. 3 (174). – С. 72-78.
7. Патент № 2038381 С1 Российская Федерация, МПК C12N 9/14, C12N 15/00. Способ культивирования продуцента гидролитических ферментов для осахаривания крахмалсодержащего сырья : № 5055060/13 : заявл. 16.07.1992 : опубл. 27.06.1995 / В. С. Патрасенко, Ю. П. Ткаченко, Б. А. Устинников, Н. В. Цурикова ; заявитель Акционерное общество "Российская корона". – EDN CLHTDE
8. Лавренчук Л. С. Микробиология : практикум / Л. С. Лавренчук, А. А. Ермошин ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019 – 107 с.

УДК 577.15.08

Борковская Е.В., Бухарева Ю.О., Гарманова Е.С., Ерохин Л.М, Красноштанова А.А.

Исследование взаимодействия иммобилизованных глюкоамилазы и альфа-амилазы с носителями на основе альгината и хитозана

Борковская Елизавета Валериевна, студентка бакалавриата группы Э-35 кафедры биотехнологии;

Бухарева Юлия Олеговна, студентка бакалавриата группы Э-35 кафедры биотехнологии;

Гарманова Елизавета Сергеевна, студентка бакалавриата группы Э-36 кафедры биотехнологии;

Ерохин Леонид Михайлович, аспирант кафедры биотехнологии;

e-mail: 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 приведена сравнительная характеристика иммобилизации глюкоамилазы и альфа-амилазы в гидрогелевых матрицах на основе хитозана и альгината натрия методом включения ферментов в гель в процессе формирования гранул и адсорбцией на поверхности уже сформированных носителей. Установлено, что иммобилизация амилолитических ферментов происходит эффективнее путем включения в матрицу носителя при формировании гранул. Показано, что адсорбционная иммобилизация исследуемых ферментов на хитозан-альгинатных гранулах обусловлена электростатическими взаимодействиями между карбоксильными группами альгината и положительно заряженными группами белковых молекул.

Ключевые слова: иммобилизация, полисахариды, амилолитические ферменты, ИК-Фурье спектроскопия.

Study of the interaction of immobilized glucoamylase and alpha-amylase with supports based on alginate and chitosan

Borkovskaya Elizaveta Valerievna, Bukhareva Yulia Olegovna, Garmanova Elizaveta Sergeevna, Erokhin Leonid Mikhailovich, Krasnoshtanova Alla Albertovna.

Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

This article provides a comparative description of the immobilization of glucoamylase and alpha-amylase in hydrogel matrices based on chitosan and sodium alginate by incorporating enzymes into the gel during the formation of granules and by adsorption on the surface of already formed carriers. It has been established that the immobilization of amylolytic enzymes occurs more effectively by including a carrier in the matrix during the formation of granules. It has been shown that the adsorption immobilization of the studied enzymes on chitosan-alginate granules is due to electrostatic interactions between the carboxyl groups of alginate and positively charged groups of protein molecules.

Keywords: immobilization, polysaccharides, amylolytic enzymes, FTIR spectroscopy.

Введение

Амилолитические ферменты проявляют свою активность в реакциях гидролитического расщепления крахмала и гликогена [1]. Альфа-амилаза, также известная как α -1,4-глюкан-4-глюканогидролаза, ускоряет процесс расщепления внутренних α -1,4-гликозидных связей в крахмале, что приводит к быстрому снижению его вязкости и превращению в декстрин. Глюкоамилаза, или α -1,4-глюканглюкогидролаза, способствует гидролизу частично расщепленных полимеров крахмала по α -1,4- и α -1,6-гликозидным связям, превращая их в глюкозу. Бета-амилаза является экзоферментом, который способен гидролизовать α -1,4-гликозидные связи с образованием мальтозы и изомальтозы путем отщепления данных молекул с конца полимерных цепей [2].

Применение α -амилазы в целлюлозно-бумажной промышленности связано с изменением свойств крахмала для производства бумаги с низкой вязкостью и высокой молекулярной массой [3]. Использование амилолитических ферментов в производстве суслу с различными методами биокаталитического воздействия на крахмал способствует эффективной предварительной обработке крахмала для брожения.

Оптимизация условий приготовления зернового суслу, подбор и точное дозирование концентрированных ферментных препаратов позволяет увеличить производительность спиртового производства [2].

Применение свободных ферментов часто ограничено низкой стабильностью в органических растворителях и при высоких температурах [4, 5], невозможностью повторного использования и сложностью удаления их из реакционной среды. Иммобилизация ферментов является решением для преодоления этих проблем. Процесс иммобилизации ферментов основан на прикреплении их к твердому материалу-носителю, что предотвращает их свободное перемещение в растворе. С помощью иммобилизации можно улучшить эксплуатационные характеристики биокатализаторов, так как в результате взаимодействия с носителем получаются более стабильные ферменты (их стабильность превышает в несколько тысяч раз стабильность свободных ферментов), которые можно многократно использовать, легко отделять от реакционной среды и изменять некоторые их свойства [6].

Существует два принципиально различных метода иммобилизации ферментов: без возникновения ковалентных связей между ферментом и носителем

(физические методы иммобилизации) и с образованием ковалентной связи между ними (химические методы иммобилизации) [7]. Физический, или абсорбционный, метод осуществляется за счет возникновения сил нековалентной природы между ферментом и носителем, например, за счет электростатических, Ван-дер-Ваальсовых сил связывания; образования водородных и гидрофобных связей. Эти связи не затрагивают химическую структуру фермента, что делает процесс иммобилизации более мягким и обратимым [6]. Преимуществом метода адсорбционной иммобилизации является доступность и дешевизна сорбентов, выступающих в роли носителей. Важным фактором является простота применяемых методик. При адсорбционном связывании можно решить и проблему очистки фермента. К недостаткам адсорбционной иммобилизации следует отнести потенциальную потерю активности фермента из-за денатурации и высокие потери при вымывании фермента [6, 8].

Химический метод иммобилизации заключается в образовании новых ковалентных связей между ферментом и носителем и является основным способом получения гетерогенных биокатализаторов [8]. В отличие от физических методов иммобилизации, химические методы обеспечивают более прочную и часто необратимую связь фермента с носителем. Химические методы иммобилизации ферментов обладают рядом преимуществ, таких как высокая стабильность, чистота продукта и возможность модификации свойств фермента. Однако они также имеют и некоторые недостатки, такие как сложность процесса, риск инактивации и изменения кинетических характеристик фермента (кинетические константы прямой и обратной реакций взаимодействия фермента и субстрата, сродство фермента к субстратам и т.д.) [8].

В данной работе проводилась иммобилизация глюкоамилазы и альфа-амилазы на хитозан-альгинатных и альгинатных гранулах путём включения в гели. Преимущества использования этого метода заключаются в возможности многократного использования фермента и применимости для почти всех ферментов. Существует два способа иммобилизации в геле: адсорбция на сформированном геле или включение в гель в процессе образования трёхмерной матрицы [6, 9].

Гели на основе полисахаридов являются биосовместимыми, биоразлагаемыми и малотоксичными. Альгинатные сферы широко используются для иммобилизации ферментов из-за их стабильности, высокой степени гидратации, пористой структуры и простоты синтеза. Альгинат - это линейный полисахарид, состоящий из остатков бета-D-маннуроновой кислоты и альфа-L-гулуруновой кислоты. Одним из уникальных свойств альгинатов является их способность образовывать гели в присутствии двухвалентных катионов, таких как Ca^{2+} и Ba^{2+} [10]. Хитозан является природным линейным полиаминосахаридом, получаемым путем щелочного

деацетилирования хитина. Благодаря хорошей доступности аминогрупп в хитозане, он несет положительный заряд, что позволяет ему вступать в реакции с различными отрицательно заряженными поверхностями или полимерами. Наличие функциональных групп (амино- и гидроксильных) усиливает взаимодействие между биополимером и ферментами, что позволяет применять простые методы иммобилизации, такие как адсорбция (физическая или хемосорбция) [11].

Экспериментальная часть

В исследовании использовались хитозан с молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования более 80% производства Sigma-Aldrich, альгинат натрия низкой вязкости производства Sigma-Aldrich, ферментные препараты глюкоамилазы «ГлюкоЛюкс-А», с активностью 12000 ед/мл, и альфа-амилазы «АмилЛюкс-А», с активностью 30000 ед/мл, производства Сиббиофарм.

Альгинатные и хитозан-альгинатные гранулы были получены методом иотропного гелеобразования [12]. Для иммобилизации использовали два метода. В первом случае проводили адсорбцию фермента из раствора на поверхности гелевых гранул. Во втором – включение фермента в формируемый гель.

Для характеристики взаимодействия фермента с носителем использовали ИК-Фурье спектроскопию (Фурье-ИКС). Метод основан на измерении поглощения образцом инфракрасного излучения с последующей обработкой выходного сигнала с помощью преобразования Фурье. Метод позволяет идентифицировать функциональные группы, участвующие в образовании связей между ферментом и носителем, а также оценить конформационные изменения фермента после иммобилизации – для многих функциональных групп и их специфических взаимодействий существуют характеристические пики в координатах Фурье-ИКС [13].

Для оценки эффективности иммобилизации амилолитических ферментов были сформированы сферы из разных полисахаридов: альгинатные и хитозан-альгинатные сферы. Затем в данные сферы проводилась иммобилизация ферментов: глюкоамилазы и альфа-амилазы. Для полученных гранул и исходных полисахаридов были записаны ИК-Фурье спектры (рисунки 1-6).

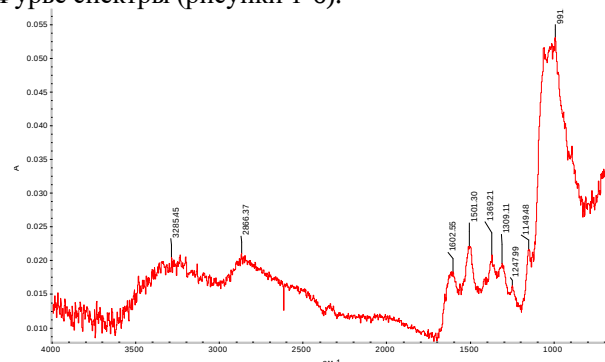


Рис. 1. ИК-Фурье спектр хитозана.

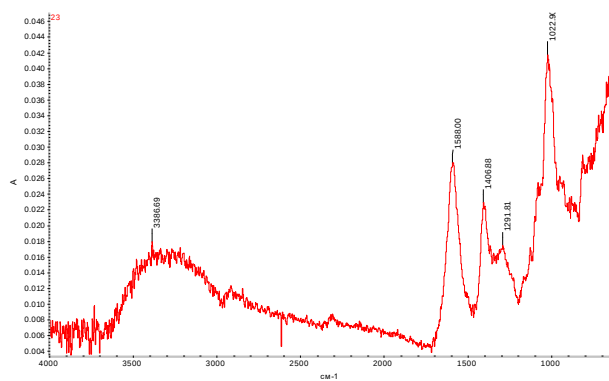


Рис.2. ИК-Фурье спектр альгината.

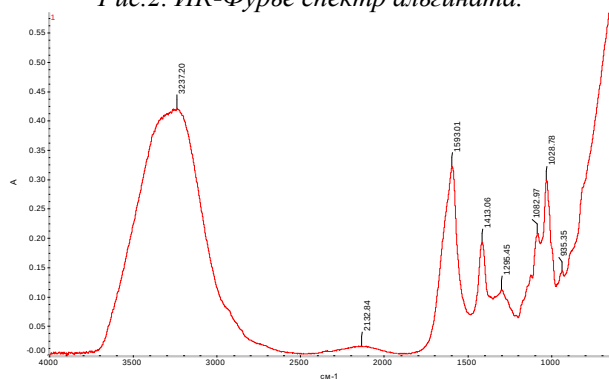


Рис.3. ИК-Фурье спектр глюкоамилазы, иммобилизованной на хитозан-альгинатных гранулах включением в гель.

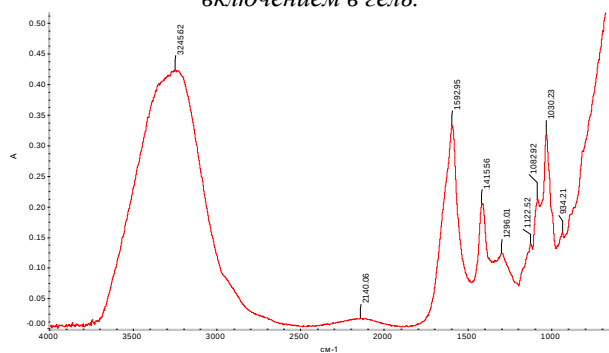


Рис.4. ИК-Фурье спектр глюкоамилазы, иммобилизованной на альгинатных гранулах сорбцией из раствора.

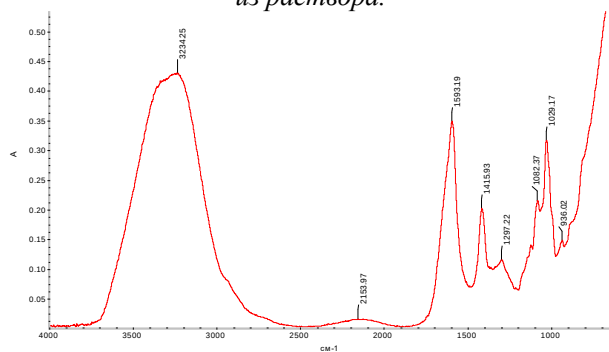


Рис.5. ИК-Фурье спектр глюкоамилазы, иммобилизованной на альгинатных гранулах включением в гель.

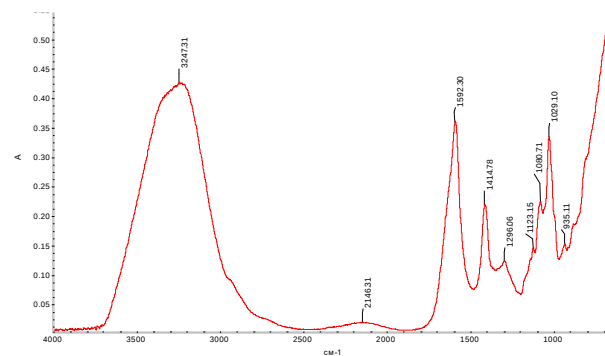


Рис.6. ИК-Фурье спектр альфа-амилазы, иммобилизованной на альгинатных гранулах включением в гель.

Установлено, что включение ферментов в гель в процессе формирования гранул приводит к более полному захвату белковых молекул полисахаридной матрицей, чем в случае их адсорбции на поверхности уже сформированных гранул. Это подтверждается большей интенсивностью пиков в области 1600-1000 см⁻¹. Показано, что адсорбционное взаимодействие альгинатной и хитозан-альгинатной матриц с молекулами глюкоамилазы практически идентично. Поэтому на спектрограммах можно наблюдать такие области пиков одинаковой интенсивности, как 1590, 1410 и 1030 см⁻¹, которые отсутствуют на спектрах для хитозана или альгината. Появление данных пиков обусловлено изменениями, происходящими при формировании электростатических связей между карбоксильными и аминогруппами, в том числе усилением деформационных колебаний протонированных аминогрупп. Широкий пик высокой интенсивности в области 3500-3000 см⁻¹ обусловлен, главным образом, возникновением водородных связей между биополимерами, а также повышением количества неупорядоченных участков в молекулах ферментов. Важно отметить, что взаимодействие глюкоамилазы и α-амилазы с альгинатной матрицей идентичны между собой, что обусловлено высоким структурным сходством молекул данных ферментов.

Заключение

Для исследования эффективности иммобилизации амилолитических ферментов были сформированы образцы из смесей различного состава полисахаридов. Иммобилизация фермента в альгинатные и альгинат-хитозановые сферы производилась двумя способами. С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии показано, что адсорбционная иммобилизация амилолитических ферментов путём включения в полисахаридные гели более эффективна, чем непосредственная адсорбция молекул ферментов из раствора на сформированные гелевые носители. Установлено, что связи глюкоамилазы с альгинатным гелем и хитозан-альгинатным гелем аналогичны. Наблюдаемый факт позволяет сделать вывод о том, что, несмотря на частично отрицательный поверхностный заряд молекул глюкоамилазы, взаимодействие с альгинатной матрицей является более термодинамически стабильным. Таким образом, даже в хитозан-альгинатных матрицах имеет место

изменение нативной структуры молекулы глюкоамилазы за счёт ориентирования положительно заряженных функциональных групп к поверхности глобулы.

Список литературы

1. Савинова А. А. Характеристика отдельных ферментных препаратов, используемых в пищевых отраслях промышленности // Современные стратегии и цифровые трансформации устойчивого развития общества, образования и науки: Сборник материалов VIII Международной научно-практической конференции. – М: ООО "Издательство АЛЕФ", 2023. – С. 84-88.
2. Серб Е.М. и др. Способы ферментативно-гидролитической подготовки зернового суслу для спиртового брожения // Вестник российской сельскохозяйственной науки. – 2020. – № 5. – С. 52-56.
3. Сулейменова Ж. Б. и др. α -амилаза и ее применение в разных отраслях промышленности // Микробиология и вирусология. – 2023. – Т.3 – № 42. – С. 52-67.
4. Қоңырова Д. Ғ., Шапекова Н. Л. План предприятия по получению ферментного препарата амилосубтилин // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы микробиологии, биотехнологии и биоразнообразия». – 2021. – С. 110-113.
5. Безяева А. Д., Красноштанова А. А. Оценка эффективности использования хитозан-альгинатных микрочастиц для инкапсулирования протеолитических ферментов на примере химотрипсина // Биохимическая физика. – 2021. – С. 22-27.
6. Лавлинская М. С. и др. Адсорбционная иммобилизация ферментов на альгинатах: свойства и применение препаратов на их основе. Краткий обзор // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – №. 5. – С. 924-937.
7. Жигулина А. А., Галсанова И. Ц. Иммобилизованные ферменты. Современные методы получения и применение в медицинской практике // Природные соединения и здоровье человека. – 2023. – С. 135-138.
8. Концевая И. И. Совершенствование биообъектов методами клеточной и генетической инженерии. Иммобилизованные биообъекты. Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины. - Гомель, 2023. – 28 с.
9. Жигулина А. А., Галсанова И. Ц. Иммобилизованные ферменты. Современные методы получения и применение в медицинской практике // Природные соединения и здоровье человека. – 2023. – С. 135-138.
10. Weng Y. et al. Alginate-based materials for enzyme encapsulation // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – P. 102957.
11. Ribeiro E. S. et al. Chitosan-based nanofibers for enzyme immobilization // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 183. – P. 1959-1970.
12. Сатыбалдинова Г.А. и др. Синтез и свойства криогелей на основе геллана // Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки. – 2022. – Т.4. – № 8. – С. 48-56.
13. Белл, Р. Д. Введение в Фурье-спектроскопию / Р. Д. Белл ; под ред. Г. Н. Жижины. – Москва : Мир, 1975. – 381 с.: ил.

УДК 577.15.08+606.61

Быкова А.А., Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Решетова О.В., Белов А.А.

Исследование влияния условий иммобилизации и хранения на антиоксидантную активность цистеина

Быкова Александра Андреевна, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Ванюшенкова Анна Алексеевна, аспирант кафедры биотехнологии;

Смолина Анастасия Максимовна, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Решетова Ольга Владимировна, инженер центра коллективного пользования Российского химико-технологического университета;

Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

*E-mail: ABelov2004@yandex.ru

Изучено действие на антиоксидантную активность цистеина в процессе получения и хранения композиционных материалов на основе хитозана и/или дигидрохлоридцеллюлозы. Было установлено, что наилучшими условиями получения является сушка при пониженной температуре. Показано, что хитозан оказывает протекторное действие на окисление цистеина.

Ключевые слова: цистеин, хитозан, антиоксидантная активность, препараты для ранозаживления.

INVESTIGATION OF THE IMMOBILIZATION AND STORAGE CONDITIONS IMPACT ON THE CYSTEINE ANTIOXIDANT ACTIVITY

Bykova A.A., Vaniushenkova A.A., Smolina A.M., Reshetova O.V., Belov A.A.

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

The effect of cysteine on the antioxidant activity during the production and storage of composite materials based on chitosan or dialdehyde cellulose was studied. It was found that the best production conditions are drying at low temperatures. It has been shown that chitosan has a protective effect on cysteine.

Key words: cysteine, chitosan, antioxidant activity, preparations for wound healing.

Введение.

Современное местное лечение длительно незаживающих ран предполагает дифференцированный подход с выбором лекарственных препаратов, соответствующих стадии раневого процесса [1]. Эти препараты должны обладать разнонаправленным действием: антибактериальным, некролитическим, общестимулирующим, улучшающим репаративные процессы в ране [1]. В этом аспекте антиоксиданты могут быть использованы в качестве активаторов процессов репаративной регенерации [2].

С учетом современных взглядов нельзя обойти вниманием активное участие на ранних стадиях раневого процесса неконтролируемого образования в клетках свободных радикалов в результате «респираторного взрыва» в полиморфно-ядерных лейкоцитах. В упомянутых клетках образуются мощные биооксиданты — активные формы кислорода (АФК), обладающие выраженной цитотоксической активностью по отношению к бактериям и эукариотам [3]. При этом АФК являются инициатором свободнорадикальных реакций (СРР) перекисного окисления липидов (ПОЛ), которым в настоящее время отводится роль фундаментальной молекулярной основы различных патологических процессов. В случае избыточного накопления гидроперекисей жирных кислот наблюдаются ингибирование синтеза белка, блокада функций макрофагов (хемотаксическая и ферментативная активность), дезинтеграция

клеточных мембран, инактивация тиоловых ферментов и др. При травме наблюдается гиперпродукция свободных радикалов (особенно в ранний период воспаления) при одновременном снижении активности эндогенных антиоксидантов, что сдвигает равновесие в сторону ускорения СРР ПОЛ. Дегенерация под действием активных форм кислорода проявляется в условиях их повышенной продукции в ране, происходит из-за образования гидроксильных радикалов, имеющих высокую реакционную способность. Данные радикалы, при снижении активности антиоксидантной системы защиты, провоцируют развитие вторичных свободнорадикальных реакций перекисидации липидов мембран клеток. Данный процесс затрагивает не только зону раневого дефекта, но и клетки перифокальной области. В результате наблюдается пролонгирование воспалительной стадии ранозаживления, с последующим снижением скорости грануляции. Период реорганизации рубца характеризуется равновесием про- и антиоксидантных систем. Кроме того, следует отметить, что на течение раневого процесса влияет комплекс из различных общих и местных факторов.

Окислительный стресс, который рассматривается как один из основных механизмов повреждения биомолекул, таких как нуклеиновые кислоты, липиды, белки, связывают с развитием различных патологических процессов в организме пациента [4]. Важную роль в его развитии играют

снижение активности низкомолекулярных соединений, нарушение метаболизма глутатиона (GSH), утечка естественных антиоксидантов организма через повреждение клеточных мембран [4]. При этом известно, что АФК и активные формы азота (АФА) влияют на редокс-чувствительные транскрипционные факторы, включая NF- κ B, AP-1 [5], что приводит к экспрессии генов, ответственных за продукцию провоспалительных цитокинов, хемокинов, ферментов, молекул адгезии, инициируя тем самым каскад нерегулируемых воспалительных реакций [4]. Глутатионовая система, включающая непосредственно глутатион и глутатионзависимые ферменты, такие как глутатионпероксидаза (ГПО), глутатионредуктаза (ГР), глутатион-S-трансфераза (GST), играет центральную роль в обеспечении антиоксидантной защиты клетки. GSH является ключевым эндогенным антиоксидантом, играющим важную роль в антиперекисной защите клетки, биотрансформации и конъюгации эндогенных соединений [5-7].

Было установлено, что при заболеваниях, сопряженных с окислительным стрессом, независимо от этиологии, наблюдается значительное снижение внутриклеточного уровня глутатиона, что существенно затрудняет функционирование клеток, а в крайнем случае, приводит к их гибели [6,7]. Глутатион не может быть пополнен извне напрямую из-за его неблагоприятных биохимических и фармакокинетических свойств, низкой пероральной биодоступности, короткого периода полувыведения при внутривенном введении и плохой проницаемости через клеточные мембраны [6]. Для удовлетворения потребности в глутатионе клетка синтезирует его *de novo* из трёх аминокислот: глутамата, цистеина и глицина. Цистеин, тиольная группа которого обуславливает биологическую активность глутатиона, является лимитирующим звеном этого процесса. Дефицит внутриклеточного глутатиона, наблюдаемый при многих патологических состояниях, обусловлен недостатком цистеина, что необходимо учитывать при выборе методов коррекции течения процесса грануляции новообразованной ткани [7].

Цистеин (Cys) – серосодержащая аминокислота, входящая в состав белков и пептидов,

проявляет сильное антиоксидантное действие: цистеин нейтрализует повреждающее воздействие свободных радикалов на клетки и снижает окислительный стресс [8]. Цистеин также обладает радиопротекторными свойствами. Cys часто используют для стабилизации серосодержащих белков (ферментов, таких как бромелаин, папаин). Для сульфгидрильной (тиоловой) группы характерна исключительно высокая реакционная способность. Тиоловая группа цистеина легко подвергается окислению с образованием дисульфида. Интерес к окислению (модификации) цистеина обусловлен реакционной способностью тиольной группы, которая играет ключевую биологическую роль в ферментативном катализе и служит определенным ориентиром для многих посттрансляционных модификаций [9].

Экспериментальная часть.

В ходе работы изучалось влияние метода и условий высушивания препаратов полученных композиций на их физико-химические свойства, а также на их биологическую активность. В частности, особое внимание уделялось антиоксидантной активности (АОА). Препараты были получены в условиях высушивания при комнатной температуре (пл), а также в условиях значительного понижения температуры (л).

Из данных, полученных при помощи УФ-Вид спектроскопии, можно сделать вывод, что между Хт и Cys отсутствуют сильные валентные взаимодействия.

Как уже было упомянуто ранее, тиоловая группа цистеина легко подвержена модификациям. Образование цистина в системе несет за собой снижение антиоксидантной активности, а также ингибирование, входящего в композицию фермента.

Для дальнейшего изучения влияния условий получения препаратов был проведен эксперимент при помощи ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 с приставкой НПВО (Thermo Scientific, США) в диапазоне 550 - 4000 cm^{-1} , где в качестве оптического материала использовался кристалл из селенида цинка. Исследования по методу выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева. Полученные результаты представлены на рис.1.

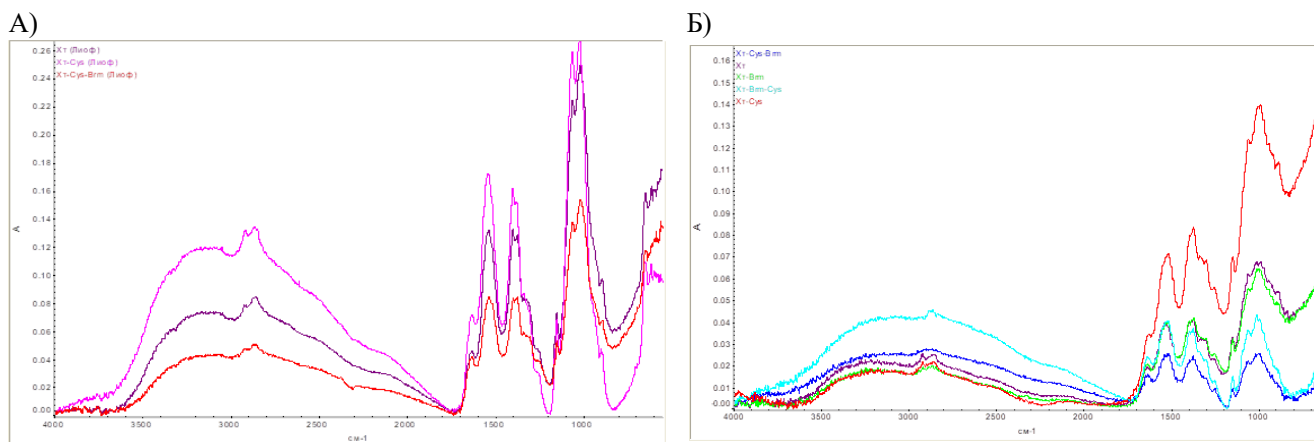


Рис. 1. ИК спектры Хт, Cys и их композитов, где А) - образцы, полученные при пониженной температуре, Б) - высушенные при r.t.

ИК спектры биополимеров очень сложны и их зачастую трудно интерпретировать. В полученных спектрах образцов наблюдается широкая полоса $3700 - 1700 \text{ см}^{-1}$, соответствующая поглощению гидроксильных и аминогрупп. В указанном диапазоне, увеличение поглощения на $3450-3225 \text{ см}^{-1}$ связывают с растяжением связи N-H вторичного N-замещенного амида; в том же диапазоне отмечаются растяжения связи первичного и вторичного амина, первичные амины представлены двумя полосами (симметричной и асимметричной), вторичные - только одной полосой. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно. Также в данной области наблюдается наличие полосы на $3000-2800 \text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами, отражающей валентные колебания C-H связей. В области $1800-1200 \text{ см}^{-1}$ присутствуют четыре максимума, принадлежащие деформационным колебаниям амина и CH_2 , CH_3 групп. Для полученных спектральных картин внутри диапазонов $1150-1050$ и $800 - 400 \text{ см}^{-1}$ характерен максимум, принадлежащий валентным колебаниям C-S связей. Доля изменений в данных характеристических пиках на рис.1 настолько мала, из-за используемых в эксперименте концентраций, что не превышает порог чувствительности используемого прибора.

Для хитозановых композиций характерно изменение пиков в области $1200-1000 \text{ см}^{-1}$, отражающие собственные колебания экзоскелета в его пиранозной структуре [9,10]. Кроме того, характеристическими пиками хитозановых композитов являются пики амида 1 (1650 см^{-1}), амида 2 (1580 см^{-1}) и амида 3 (1300 см^{-1}). Данные колебания также вносят значительную помеху в определения пиков перехода цистеина в форму цистина.

На следующем этапе нами был проведен ряд исследований по определению биологических активностей полученных композиций. В качестве основного изучаемого параметра нами была выбрана антиоксидантная активность Cys. Для определения АОА использовали реакцию со стабильным свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [10]. Данный анализ основан на принципе, что радикал ДФПГ $\cdot$ при принятии атома водорода (H) от молекулы

антиоксиданта, приводит к восстановлению радикала ДФПГ $\cdot$ до ДФПГ $_2$. Фиолетовый цвет меняется на желтый с сопутствующим снижением оптической плотности. Изменение цвета отслеживают спектрофотометрически [11]. Исследования проведены на спектрофотометре фирмы Shimadzu UV-2600 при длине волны 515 нм в кюветках шириной 1 см .

Нами было изучено изменение АОА при выдерживании образцов в $1/15\text{M}$ фосфатном буферном растворе (ФБ) pH 6,2 при 25°C . Исследовался как непосредственно сам цистеин, так и образцы, полученные при иммобилизации в хитозановый гель, в зависимости от условий получения. Для этого образцы были помещены в раствор ФБ 6,2, измерения АОА проводились через определенные промежутки времени. Полученные данные приведены на рис. 3-5.

Важно уточнить, что, согласно нашим исследованиям, проведенным ранее [13], продукты гидролитической деструкции диальдегидцеллюлозы, а также, олигомеры хитозана, обладают собственной АОА, что необходимо учитывать при расчетах.

Как видно из полученных данных, хитозан стабилизирует Cys в растворе $1/15\text{M}$ ФБ 6,2, в особенности при низких концентрациях и длительных выдержках.

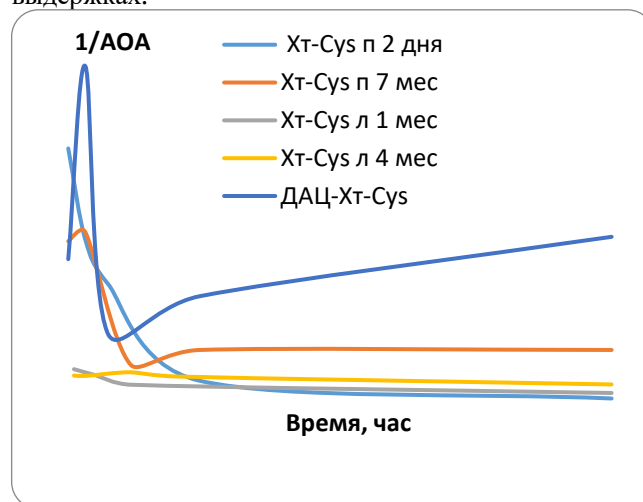


Рис. 3. Изменение АОА препаратов Хт-Сус, а также ДАЦ-Хт-Сус, после выдерживания в $1/15\text{M}$ ФБ 6,2 при r.t., в зависимости от времени хранения и способа сушки.

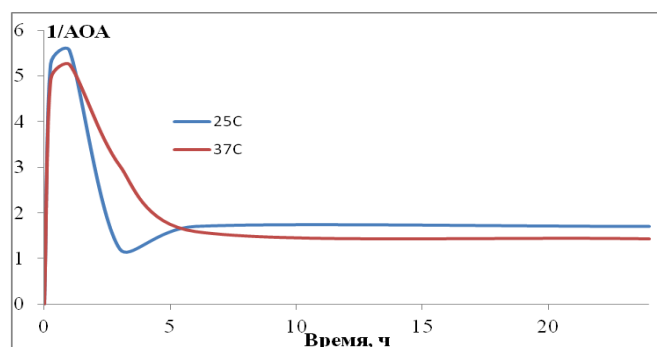


Рис. 4. Изменение АОА Хт-Сус (n) при различных температурах в $1/15\text{M}$ ФБ 6,2.

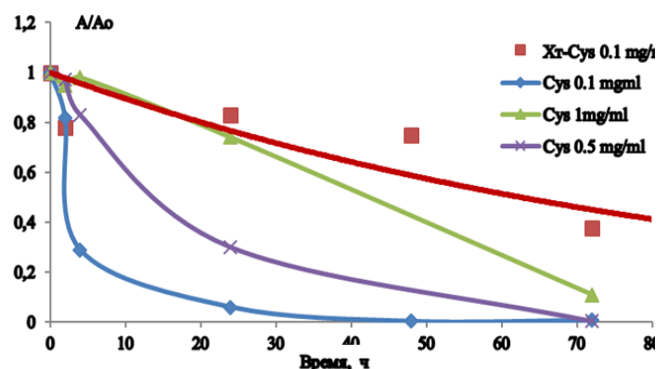


Рис. 5. Изменение АОА Сус и Хт-Сус при 25°C в $1/15\text{M}$ ФБ 6,2.

Как было нами установлено ранее [12] иммобилизация тиоловых протеаз на ДАЦ ведет к быстрой потери их протеолитической активности даже в присутствии цистеина. При этом, из полученных в данном эксперименте данных видно, что АОА цистеина падает при хранении после иммобилизации на ДАЦ, ДАЦ-Хт или Хт. Подтверждено, что цистин – основной продукт модификации цистеина - практически не обладает АОА и инактивирует исследованные протеазы (бромелаин и папаин).

Кроме этого, можно сделать вывод, что выделяющийся в раневую полость в первые часы после смачивания композиции несвязанный цистеин, будет ассимилироваться организмом, способствуя протеканию стадии гангуляции [6].

Заключение

Из всего вышеописанного можно сделать вывод, что при взаимодействии Cys с хитозаном, Cys, возможно, может заместить ацетат ионы у аминокислот Хт. В образовавшемся производном, аналогичном уксуснокислому хитозанию, может происходить модификация остатков Cys; в результате чего, Хт теряет способность растворяться в воде, а Cys теряет АОА. При наличии карбонильных соединений, таких как ДАЦ, формальдегид, процесс потери АОА ускоряется в результате протекания дополнительных реакций. При этом, вышедший в систему Cys, не только будет способствовать активации тиоловых протеаз препарата, поддержанию равновесия про- и антиоксидантных систем организма, но и ускорять образование новообразованных тканей.

Список литературы

[1] Белов А. А. и др. Новые текстильные перевязочные материалы на основе биодegradируемых полимеров, содержащих протеиназы, для лечения ран и ожогов // Раны и раневые инфекции. — 2018. — Т. 5, № 1. — С. 16–26.

[2] Rezvani Ghomi E. et al. Wound dressings: Current advances and future directions // Journal of Applied Polymer Science. — 2019. — Т. 136. — №. 27. — P. 47738.

[3] Луцевич О.Э. и др. Современный взгляд на патофизиологию и лечение гнойных ран // ХИРУРГИЯ. — 2011. — Т.5. — С. 72-77.

[4] Nita, M., Grzybowski, A. The Role of the Reactive Oxygen Species and Oxidative Stress in the Pathomechanism of the Age-Related Ocular Diseases and Other Pathologies of the Anterior and Posterior Eye Segments in Adults // Oxid Med Cell Longev. — 2016. — Vol. 2016. — P. 3164734.

[5] L. Ung, et al. Oxidative stress and reactive oxygen species: a review of their role in ocular disease // Clinical Sci. — 2017. — Vol. 131, iss. 4. — P. 2865-2883.

[6] Красильникова В. Л., Мармыш В. Г. Ацетилцистеин: биологическая активность и потенциальные терапевтические возможности применения в клинике // Журнал Гродненского государственного медицинского университета. — 2021. — Т. 19. — №. 6. — С. 577-586.

[7] Averill-Bates D. A. The antioxidant glutathione // Vitamins and hormones. — Academic Press. — 2023. — Vol. 121. — P. 109-141.

[8] Pravina Piste. Cysteine –master antioxidant // International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences. — 2013. — Vol. 3, Iss.1 — P.143-149.

[9] Берестова Т. В. и др. Окисление L-цистеина в присутствии солей переходных металлов // Вестник Башкирского университета. — 2020. — Т. 25., №2. — С. 297-301.

[10] Blois M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical // Nature. — 1958. — Vol. 181. — Iss. 4617. — P. 1199-1200.

[11] Mishra K., Ojha H., Chaudhury N. K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results // Food chemistry. — 2012. — Vol. 130. — Iss. 4. — P. 1036-1043.

[12] Досакина Э.Э., Белов А. А. Иммобилизация бромелаина на целлюлозные носители // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. XXX., № 9. — С. 7-9.

[13] Vaniushenkova A. A. et al. The Hydrolytic Destruction of Modified Cellulosic Materials in Conditions Simulating a Purulent Wound // Biointerface Research in Applied Chemistry — 2020. — Vol. 10, Issue 6. — P. 7265 – 7277.

УДК 577.15.08+606.61

Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Быкова А.А., Белов А.А.

Влияние продуктов гидролитической деструкции диальдегидцеллюлозы на антиоксидантную активность цистеина

Ванюшенкова Анна Алексеевна, аспирант кафедры биотехнологии;

Смолина Анастасия Максимовна, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Быкова Александра Андреевна, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии,

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

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

*E-mail: ABelov2004@yandex.ru

Изучено действие диальдегидцеллюлозы и продуктов ее деструкции на биологическую активность ферментсодержащей композиции в процессе получения и хранения. Установлено, что продукты гидролитической деструкции диальдегидцеллюлозы с одной стороны, приводят к модификации цистеина, а с другой обладают собственной антиоксидантной активностью. Показано, что образовавшийся цистин будет также способствовать потере протеолитической активности тиоловых протеаз.

Ключевые слова: цистеин, диальдегидцеллюлоза, антиоксидантная активность, препараты для ранозаживления.

INFLUENCE OF PRODUCTION AND STORAGE CONDITIONS ON THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF IMOBILIZED CYSTEINE

Vaniushenkova A.A., Smolina A.M., Bykova A.A., Belov A.A.

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

The effect of dialdehyde cellulose and its degradation products on the biological activity of enzyme-containing compositions during production and storage was studied. It was found that the products of dialdehyde cellulose's hydrolytic destruction, on the one hand, lead to the modification of cysteine and, on the other hand, have their own antioxidant activity. It was also shown that the formed cystine contributes to the loss of proteolytic activity of thiol proteases.

Key words: cysteine, chitosan, antioxidant activity, preparations for wound healing.

Введение

В настоящее время разработка подходов для целевой доставки фармацевтических соединений представляет собой одно из наиболее перспективных направлений в области создания медикаментов с регулируемым высвобождением активного компонента. При разработке многофункционального ранозаживляющего препарата необходимо учитывать ряд критериев, среди которых антимикробные, антиоксидантные свойства, способность к эффективному очищению раневой поверхности, абсорбции экссудата без повреждения здоровых тканей и отсутствие аллергических реакций [1].

Одним из основных параметров ранозаживления, который необходимо контролировать при создании подобного рода комплексных препаратов, является баланс про- и антиоксидантных систем в раневой полости.

Активные формы кислорода (АФК) являются ключевыми участниками процесса нормального заживления ран. Их роль заключается в регуляции функций различных типов клеток, включая иммунные и нелимфоидные клетки, участвующие в репарации тканей. Кроме того, АФК способны влиять на ангиогенез, то есть образование новых кровеносных сосудов, что важно для оптимальной циркуляции крови в области повреждения. Фагоциты,

стимулированные АФК, могут уничтожать патогены, присутствующие в ране, благодаря выбросу этих форм кислорода [2,3]. Наличие АФК может оказывать дополнительный бактериостатический эффект [4]. При этом, избыток АФК ведет к снижению эффективности образования грануляционной ткани, нарушению метаболизма глутатиона и, следовательно, образованию рубцовых формаций [2,5]. В связи с чем, учитывая значимость АФК в процессе заживления ран, включая лечение хронических ран, таких как диабетические язвы стопы, венозные и артериальные язвы нижних конечностей и пролежни, манипуляция уровнями АФК представляется перспективным направлением для разработки новых терапевтических стратегий, направленных на улучшение заживления ран даже в случаях, когда этот процесс замедлен или сформирована трофическая язва [2,3,6].

Среди веществ, применяемых в сфере создания подобных препаратов, лидирующие позиции занимают соединения полисахаридной природы [7]. Это обусловлено, в первую очередь, экономической составляющей, так как целлюлоза является широко распространенным биополимером, с достаточно низкой рыночной стоимостью.

В наших предыдущих исследованиях [7-9] была доказана целесообразность использования периодат окисленной целлюлозы (ДАЦ), с

иммобилизованным хитозаном, в качестве носителя терапевтических агентов (ТА). Важно отметить, что в отличие от обычной целлюлозы, которая не растворяется в воде и стабильна в отношении слабых кислотных и щелочных растворов, ДАЦ и её производные подвержены деструкции в водных средах и при физиологических значениях температуры и pH [8]. Исследования показывают, что в результате данной деструкции образуются разнообразные соединения [10]. Ранее, нами было установлено [11], что среди продуктов деструкции целлюлозной матрицы отсутствуют сахара, и при этом, было подтверждено наличие различных потенциально определяемых низкомолекулярных соединений. В продуктах гидролитической деструкции модифицированных целлюлозных носителей не было обнаружено присутствие формальдегида.

В качестве стабилизатора тиоловых протеаз, являющихся основным действующим веществом разрабатываемой системы, нами был выбран цистеин. Цистеин (Cys), как известно, является серосодержащей аминокислотой. Он обладает выраженным антиоксидантным эффектом, так как способен нейтрализовать негативное влияние свободных радикалов на клеточном уровне и уменьшать окислительный стресс [12]. Помимо этого, данная аминокислота обладает радиопротекторными свойствами. Цистеин часто используется для стабилизации серосодержащих белков, включая ферменты, такие как бромелаин и папаин [13], используемые нами в качестве «ферментативного скальпеля».

Сульфгидрильная (тиоловая) группа цистеина отличается высокой реакционной способностью. Эта группа способна подвергаться окислению с формированием дисульфида. Окисление (модификация) цистеина вызывает интерес из-за его высокой реакционной способности, поскольку эта группа играет ключевую биологическую роль в ферментативном катализе и служит определённым ориентиром для многих посттрансляционных модификаций [14]. Кроме всего прочего, данная аминокислота является лимитирующим фактором работы антиоксидантной системы организма.

Экспериментальная часть.

Как уже было упомянуто, в предыдущих исследованиях [7-9,11], нами было продемонстрировано, что в процессе гидролитической деструкции диальдегидцеллюлозы формируются фрагменты, содержащие альдегидные и карбоксильные группы. При этом, в продуктах гидролитической деструкции не обнаруживается формальдегид.

Для получения готовых форм препаратов тиоловых протеаз, была проведена их иммобилизация в структуру хитозанового геля, а также и/или на поверхность диальдегидцеллюлозы (ДАЦ). В процессе получения и последующего хранения в условиях имитирующих складское хранение, мы провели анализ изменений протеолитической, антиоксидантной и антимикробной активности полученных композиций.

Высушивание образцов осуществлялось как при комнатной температуре, так и с использованием метода лиофилизации.

Ранее [11], нами было изучено влияние матрицы и продуктов ее деструкции на активность сериновых протеаз. В ходе эксперимента было показано, что продукты деструкции нативной целлюлозы не оказывают значительного воздействия на протеолитическую активность мультиферментного препарата (протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба), аналогично растворам глюкозы. В то же время, продукты деструкции модифицированной целлюлозы (ДАЦ) демонстрируют активирующее действие при кратком контакте и инактивирующее воздействие в процессе термоинактивации при температурах 37 и 45°C, аналогично влиянию раствора формальдегида.

Для определения влияния матрицы на активность исследуемых препаратов тиоловых протеаз, а также сравнения с уже изученными сериновыми протеазами, нами был проведен эксперимент по исследованию изменения активности препаратов иммобилизованных протеаз, в зависимости от времени хранения. Полученные данные представлены на рисунке 1.

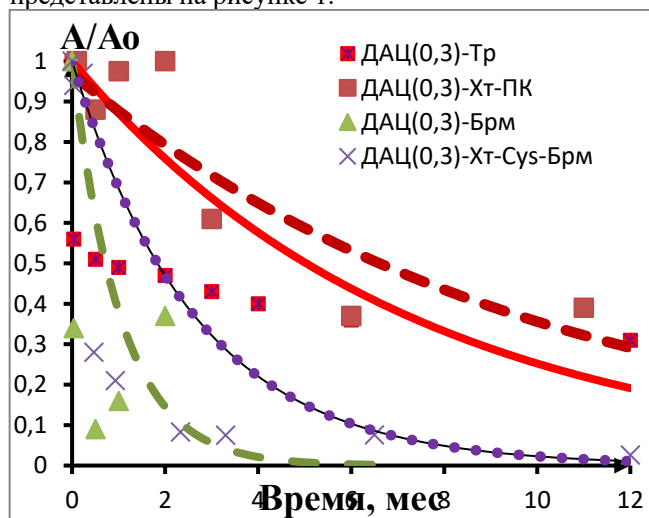


Рис. 1. Изменение активности препаратов иммобилизованных протеаз в зависимости от времени хранения, где ДАЦ 0,3 – Диальдегидцеллюлоза, имеющая 0,3 мМ альдегидных групп на 1 грамм носителя.

В ходе данного эксперимента по изучению изменения протеолитической активности иммобилизованных на целлюлозе периодатного окисления (ДАЦ) препаратов цистеиновых протеаз, было зафиксировано падение данного значения на протяжении всего времени наблюдения. Причем, препараты тиоловых протеаз показывали более низкие значения протеолитической активности, а также более высокие эффективные константы скорости инактивации, чем сериновые.

Для объяснения данного явления, было изучено влияние альдегидных групп матрицы и условий иммобилизации на антиоксидантную активность (АОА) составных частей композиций. В

особенности, внимание уделялось одному из наиболее реакционноспособных элементов композиции, а именно цистеину. Данный параметр был выбран нами в связи с тем фактом, что модификационное изменение цистеина, в одном из наиболее вероятных путей ведет к образованию неактивного цистина. Данное соединение не обладает АОА, вследствие чего, будет снижаться наблюдаемая АОА системы. Образование цистина не только снижает АОА системы, но и приводит к инактивации тиоловых протеаз.

В качестве основного изучаемого параметра на данном этапе исследования была выбрана антиоксидантная активность (АОА) исследуемых препаратов. Для определения АОА использовали реакцию со стабильным свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [15]. Для этого образцы помещались в раствор ФБ 6,2 и, через определенные промежутки времени, в них определялась АОА.

Полученные ранее данные свидетельствуют о том, что сами носители независимо от степени окисления (количество альдегидных групп), а также целлюлоза и ее растворы не обладают АОА. В связи с чем, можно сделать вывод, что присутствие АОА в образцах ДАЦ вызвано только гидролитическим разрушением окисленной целлюлозы. В ходе деструкции в среду выделяются фрагменты матрицы, обладающие существенной антирадикальной активностью, при этом с увеличением количества альдегидных групп на носителе, величина АОА растет.

Иммобилизованный на матрице хитозан предотвращает разрушение окисленной целлюлозы и снижает АОА ценность продуктов распада. Однако, при увеличении количества альдегидных групп носителя, разница между значениями АОА носителя до и после иммобилизации существенно снижается, при сохранении уровня стабилизации матрицы непосредственно.

На рисунке 2 представлены данные изменения АОА растворов, в которые были помещены образцы ДАЦ, а также образцы ДАЦ с иммобилизованным на них препаратом цистеина (ДАЦ-Ц). Необходимо учитывать и собственную АОА активность продуктов гидролитической деструкции ДАЦ. Следует иметь в виду, что в процессе хранения ДАЦ-Ц, под воздействием цистеина может происходить деструкция ДАЦ, что будет сказываться и на процесс гидролитической деструкции. В процессе хранения

ДАЦ теряет механическую прочность [7]. После иммобилизации и высушивания, часть цистеина будет «заперта» в порах носителя и будет выходить по мере разрушения матрицы (в ходе гидролитической деструкции), у длительно хранившегося носителя процесс разрушения структуры будет протекать значительно легче.

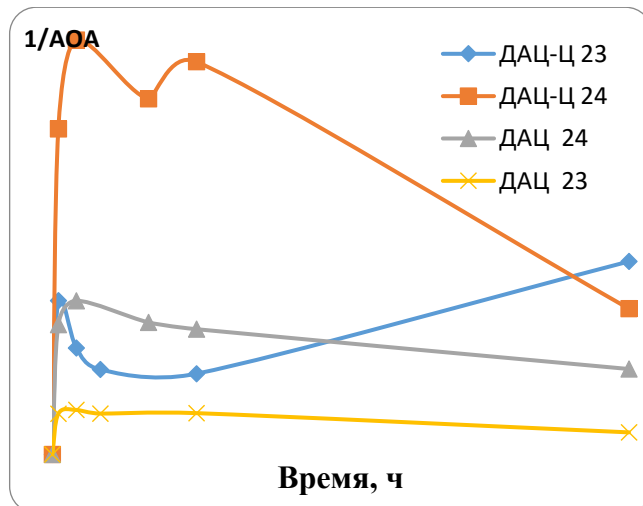


Рис. 2. Изменение АОА препаратов ДАЦ и препаратов иммобилизованного на ДАЦ цистеина в растворе 1/15М ФБ pH 6,2, в зависимости от времени хранения, где 23 - образцы, хранившиеся после иммобилизации 1 месяц, 24 - образцы хранившиеся после иммобилизации 6 месяцев в высушенном виде, при комнатной температуре в темноте.

Согласно литературе [16], тиоловая группа цистеина легко подвергается окислению и другим модификациям при взаимодействии с целым рядом альдегидов. В качестве модельного, в нашей работе использовался формальдегид, возможная схема взаимодействия которого, представлена на рисунке 3.

Кроме этого, в ходе экспериментов по исследованию взаимодействия цистеина с формальдегидом, цистеин полностью теряет АОА в растворе ФБ pH 6,2 при 25°C в течении двух часов при мольном избытке 1:2.

Было изучено влияние продуктов деструкции ДАЦ в 1/15 М растворе фосфатного буферного раствора (ФБ) pH 6,2 на протеолитическую активность цистеиновых протеаз, как нативных, так и активированных цистеином. Полученные результаты представлены на рисунке 4.



Рис. 3. Окислительное взаимодействие формальдегида и цистеина [16].

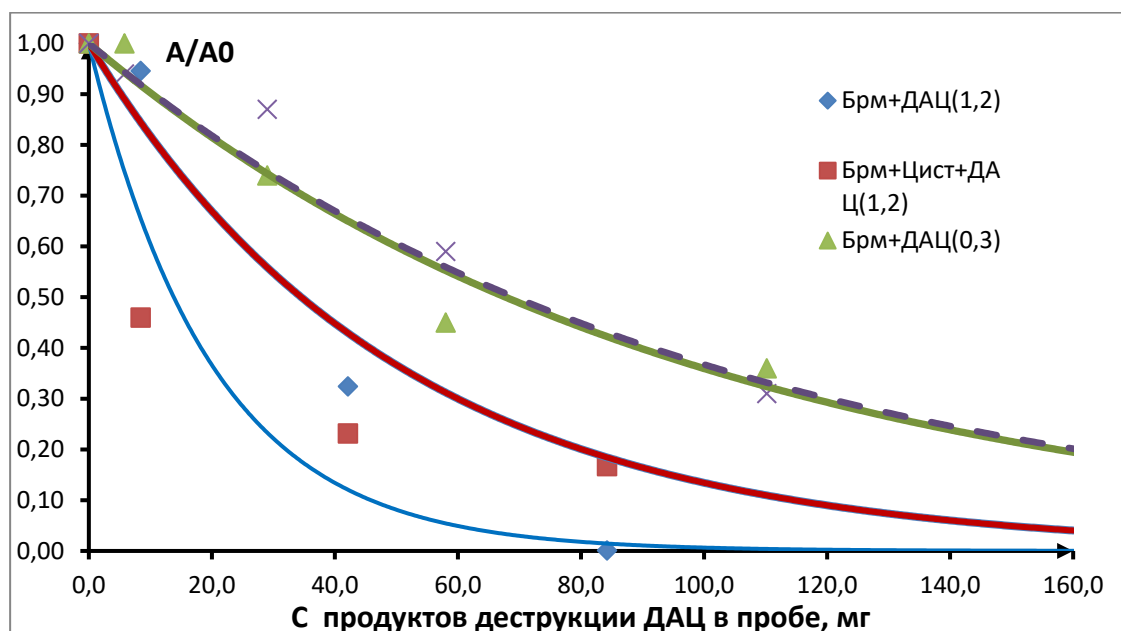


Рис. 4. Изменение протеолитической активности препаратов нативного и модифицированного цистеином бромелаина в присутствии вытяжек ДАЦ разных степеней окисления в 1/15 М растворе фосфатного буферного раствора (ФБ) pH 6,2,

где ДАЦ 0,3 – Дильдегидцеллюлоза, имеющая 0,3 мМ альдегидных групп на 1 грамм носителя, ДАЦ 1,2 – Дильдегидцеллюлоза, имеющая 1,2 мМ альдегидных групп на 1 грамм носителя.

Потерю ферментативной активности мы связываем с модификацией цистеина, как в составе активного центра, так и выступающего в качестве активатора, по схеме, описанной на рисунке 3. Причем сила ингибирующего действия возрастает с увеличением альдегидных групп на носителе.

Так же было изучено влияние продуктов деструкции ДАЦ (0,6) в 1/15 М растворе фосфатного буферного раствора (ФБ) pH 6,2 на АОА цистеина. На рисунке 5 представлены результаты УФ-Вид спектроскопии, полученные в ходе 24 часового выдерживания Cys с продуктами гидролитической деструкции ДАЦ (0,6) при 37°C.

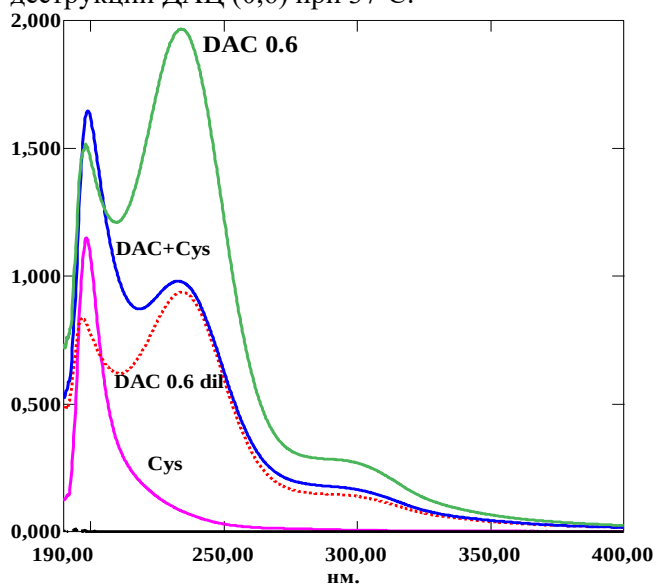


Рис. 5. УФ-Вид спектры взаимодействия Cys с продуктами гидролитической деструкции ДАЦ (0,6) в 1/15М ФБ 6,2 при 37°C,

где DAC 0.6 dil – концентрация продуктов деструкции ДАЦ (0,6) после приливания раствора ФБ 1:1.

DAC 0.6+ Cys концентрация продуктов деструкции ДАЦ (0,6) после приливания раствора Cys 1:1.

Как видно из полученных данных, продукты гидролитической деструкции ДАЦ с одной стороны инактивируют цистеин, а с другой обладают собственной АОА.

Все вышеперечисленное объясняет факт ускоренного падения активности цистеиновых протеаз по сравнению с сериновыми. Согласно нашей гипотезе, в процессе хранения протекает твердофазная реакция взаимодействия карбонильных групп с цистеином, как активного центра, так и стабилизатора, ввиду достаточной для этого остаточной влажности композиции. Образовавшийся в ходе данной реакции цистин будет также способствовать потере протеолитической активности цистеиновых протеаз. Кроме цистина, в ходе протекания побочных реакций, возможно образование нерастворимых соединений, не обладающих АОА, и, соответственно, снижающих биологическую активность композиции.

Заключение

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что во время процесса хранения композиций происходит твердофазная реакция взаимодействия между альдегидными группами соединений, выходящих с матрицы в процессе деструкции, и цистеином. Модификация цистеина активного центра тиоловых протеаз подобным способом влечёт за собой снижение протеолитической активности композиции. Кроме того, падение АОА препаратов, сопровождающееся флуктуационными изменениями значений, объясняется одновременным переходом свободного цистеина системы в неактивные формы и

высвобождением в область реакции фрагментов матрицы, обладающих собственной АОА. Формальдегид взаимодействует и по амино-, и по тиоловой группе Cys, приводя к необратимой модификации соединения.

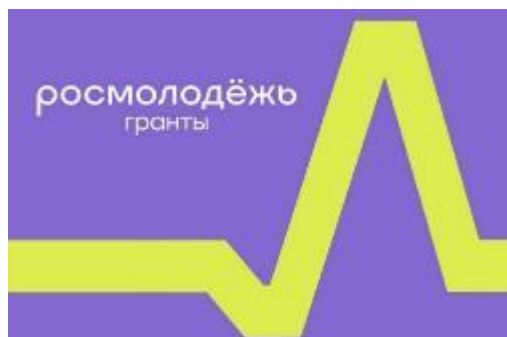
Список литературы

- [1]. Watson N. F. S., Hodgkin W. Wound dressings //Surgery (Oxford). – 2005. – Vol. 23. – Iss. 2. – P. 52-55.
- [2]. Dunnill C. et al. Reactive oxygen species (ROS) and wound healing: the functional role of ROS and emerging ROS-modulating technologies for augmentation of the healing process //International wound journal. – 2017. – Vol. 14. – Iss. 1. – P. 89-96.
- [3]. Trachootham D. et al. Redox regulation of cell survival. // Antioxidants & redox signaling. – 2008. – Vol.10. – Iss. 8. – P. 1343-1374.
- [4]. Amit S., Drews M., Malinski T. Role of nitric oxide, nitroxidative and oxidative stress in wound healing. // Pharmacological reports. – 2005. – Vol.57. – P. 108.
- [5]. Gordillo G. M., Chandan K. S. Revisiting the essential role of oxygen in wound healing. // The American journal of surgery. – 2003. – Vol.186. – Iss.3. – P. 259-263.
- [6]. Guo S. al, DiPietro L. A. Factors affecting wound healing. // Journal of dental research. – 2010. – Vol.89. – Iss.3. – P. 219-229.
- [7]. 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.
- [8]. Ванюшенкова А.А. и др. Гидролитическая деструкция перевязочных материалов на основе диальдегидцеллюлозы. // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.59. –№8. –С.47-59.
- [9]. Ванюшенкова А.А., Белов А.А. Синтез и исследование свойств композиционных материалов на основе целлюлозы и хитозана содержащие различные терапевтические агенты. Часть 6. Инактивация протеаз продуктами гидролитической деструкции материалов на основе диальдегидцеллюлозы. // Бутлеровские сообщения С. – 2024. –Т.7. –№1. –С 65-78.
- [10]. Singh M., Ray A.R., Vasudevan P. Biodegradation studies on periodate oxidized cellulose. // Biomaterials. – 1982. – Vol.3. –P.16-20.
- [11]. Ванюшенкова А. А. и др. Изучение процессов деструкции перевязочных материалов на основе модифицированной целлюлозы в условиях, моделирующих гнойно-некротическую рану. // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 66. – № 6. – С. 66–75.
- [12]. Pravina Piste. Cysteine –master antioxidant // International Journal of Pharmaceutical. Chemical and Biological Sciences. – 2013. – V.3. – Iss.1. – P.143-149.
- [13]. Homaei, Ahmad Abolpour, et al. Cysteine enhances activity and stability of immobilized papain. // Amino acids. – 2010. – Vol. 38. – P. 937-942.
- [14]. Hawkins Clare L., Davies X Michael J. Detection, identification, and quantification of oxidative protein modifications //J. Biol. Chem. – 2019. – Vol. 294. – Iss.51. – P.19683–19708.
- [15]. Molyneux P. The Use of the Stable Free Radical Diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity // Songklanakarin J. Sci. Technol. – 2004. - Vol. 26. – Iss.2. – P.211-219.
- [16]. Kamps J.J.A.G. et al. How formaldehyde reacts with amino acids // Communications Chemistry. –2019. – Vol.2. – P. 126.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 8 (287)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9