ISSN 2227-2925 (print)
ISSN 2500-1558 (online)

12+

Том 14 N 2

2024

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

Прикладная химия и биотехнология

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия и биотехнология

Том 14 N 2 (49) 2024

ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ
Том 14 N 2 (49) 2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:

Евстафьев С.Н. д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Заместитель главного редактора:

Львов А.Г. д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Боровский Г.Б. д.б.н., профессор, заместитель директора Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Братская С.Ю. д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией сорбционных процессов Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, Россия)

Варфоломеев С.Д. д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, Россия)

Верпоорт Фрэнсис доктор наук, профессор кафедры экологических технологий, пищевых технологий и молекулярной биотехнологии Гентского Университета Глобал Кампус (филиал в Корее), (г. Инчхон, Корея)

Воронов В.К. д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры информатики Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Гао Эньцзюнь профессор, заведующий лабораторией координационной химии Шеньянского института химической технологии (г. Шеньян, Китай)

Дадашев М.Н. д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва, Россия)

Иоелович М.Я. д.х.н., профессор, руководитель химического отдела биотехнологической компании Celdesigner (г. Реховот, Израиль)

Непомнящих А.И. д.ф.-м.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, заместитель директора Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Никульшин П.А. д.х.н., заместитель генерального директора по науке Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти (г. Москва, Россия)

Пуревсурен Б. доктор наук, академик АН Монголии, заведующий лабораторией химии угля Института химии и химической технологии АН Монголии (г. Улан-Батор, Монголия)

Рахимнеджад Мостафа доктор наук, профессор кафедры химической инженерии Технологического университета Бабола Ноширвани (г. Бабол, Иран)

Рогожин В.В. д.б.н., профессор, заведующий лабораторией исследования биологически активных веществ Якутской государственной сельскохозяйственной академии (г. Якутск, Россия)

Саловарова В.П. д.б.н., профессор, заведующий кафедрой физико-химической биологии Иркутского государственного университета (г. Иркутск, Россия)

Санжиб Кумар Панда доктор наук, профессор, профессор кафедры наук о жизни и биоинформатики Университета Ассам (г. Силчар, Индия)

Сироткин А.С. д.т.н., директор Института пищевых производств и биотехнологии Казанского национального исследовательского технического университета (г. Казань, Россия)

Ульянов Б.А. д.т.н., профессор кафедры химической технологии топлива Ангарского государственного технического университета (г. Ангарск, Россия)

Хуторянский В.В. к.х.н., профессор фармацевтической школы Университета Рединга (г. Лондон, Великобритания)

Цивилева О.М. д.б.н., ведущий научный сотрудник Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ «Саратовский научный центр РАН» (г. Саратов, Россия)

Чхенкели В.А. д.б.н., профессор, заведующий кафедрой анатомии, физиологии и микробиологии Иркутского государственного аграрного университета (г. Иркутск, Россия)

Шэнь Яньмин профессор, заместитель декана факультета химической инженерии Шеньянского института химической технологии (г. Шеньян, Китай)

Ответственный секретарь:

Чеснокова А.Н. к.х.н., доцент кафедры химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Журнал основан в 2011 г.
Периодичность издания – 4 раза в год
Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
Свидетельство ПИ № ФС77-62814 от 18 августа 2015 г.
Подписной индекс в ООО «Урал-Пресс» – 41903
Адрес ООО «Урал-Пресс»: 620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 130

Учредитель и издатель:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Издательство:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83А

Адрес редакции:
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Е-211
E-mail: biochem@istu.edu

© ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2024

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY
IZVESTIYA VUZOV
PRIKLADNAYA KHIMIYA I BIOTEKHNOLOGIYA
Volume 14 No. 2 (49) 2024

EDITORIAL BOARD

Editor in Chief	
Sergei N. Evstaf`ev	Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University, (Irkutsk, Russia)
Deputy Chief Editor	
Andrey G. Lvov	Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University, (Irkutsk, Russia)
Editorial council	
Gennadiy B. Borovskii	Dr. Sci. (Biology), Professor, Deputy Director of the Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia)
Svetlana Yu. Bratskaya	Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Head of the Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry FEB RAS (Vladivostok, Russia)
Sergey D. Varfolomeyev	Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Director of N.M. Emmanuel Institute of Biochemical Physics (Moscow, Russia)
Francis Verpoort	Ph.D. (Chemistry), Professor, Department of Environmental Technology, Food Technology and Molecular Biotechnology, Ghent University Global Campus (Incheon, Korea)
Vladimir K. Voronov	Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Mathematics Department, Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)
Enjun Gao	Professor, Head of the Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)
Mirali N. Dadashev	Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Physical and Colloid Chemistry Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, (Moscow, Russia)
Mikhail Ya. Ioelovich	Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Chemical Department, Biotechnology Company “Celdesigner” (Rehovot, Israel)
Alexander I. Nepomnyashchikh	Dr. Sci. (Phys.Math.), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Deputy Director of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia)
Pavel A. Nikulshin	Dr. Sci. (Chemistry), Deputy General Director for Science, All-Russian Research Institute for Oil Refining (Moscow, Russia)
Purevsuren Barnasan	Dr. Sci. (Chemistry), Academician of Mongolian AS, Head of the Laboratory of Coal Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology of Mongolian AS (Ulan Bator, Mongolia)
Mostafa Rahimnejad	Ph.D. (Biotechnology-Chemical Engineering), Professor, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology (Babol, Iran)
Vasily V. Rogozhin	Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of the Laboratory for Bioactive Substance Studies, Yakutsk State Agricultural Academy (Yakutsk, Russia)
Valentina P. Salovarova	Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of Physical and Chemical Biology Department, Irkutsk State University (Irkutsk, Russia)
Sanjib Kumar Panda	Ph.D., Professor, Department of Life Science & Bioinformatics, Assam University (Silchar, India)
Alexander S. Sirotkin	Dr. Sci. (Engineering), Director of Institute of Food Production and Biotechnology, Kazan National Research Technical University (Kazan, Russia)
Boris A. Ulyanov	Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chemical Technology of Fuel Department, Angarsk State Technical University (Angarsk, Russia)
Vitaliy V. Khutoryanskiy	Cand. Sci. (Chemistry), Professor, Pharmaceutical School, University of Reading (London, Great Britain)
Olga M. Tsivileva	Dr. Sci. (Biology), Leading Researcher, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS (Saratov, Russia)
Vera A. Chkhenkeli	Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of Anatomy, Physiology and Microbiology Department, Irkutsk State Agricultural University (Irkutsk, Russia)
Yanming Shen	Professor, Vice-Dean of Department of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)
Executive Secretary	
Alexandra N. Chesnokova	Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)

The journal was founded in 2011
The journal is issued 4 times a year
The journal is registered with the Federal Agency for Supervision of Communications,
Information Technologies and Mass Media
Certificate registration FS 77-62814 of 18 August, 2015
The subscription code in Ural-Press LLC: 41903
The postal address of Ural-Press LLC: 130, Mamin-Sibiryak St., Yekaterinburg, 620026, Russian Federation
Founder and Publisher:
the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
“Irkutsk National Research Technical University”
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation
Publishing Office:
the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
“Irkutsk National Research Technical University”
83A, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation
Editorial address:
E-211, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation,
E-mail: biochem@istu.edu

© of FGBOU VO "INRTU", 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Айзина Ю.А., Ткачук Д.О., Шаглаева Н.С. Синтез и свойства *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида **150**

Чернигова П.О., Синеговская Л.М., Паршина Л.Н., Стерхова И.В., Смирнов В.И. Координационные комплексы бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с *N*-стирилбензимидазолом..... **157**

Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. Получение и импедансная спектроскопия цезий(рубидий)-содержащих тройных вольфраматов..... **166**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Бурак Л.Ч., Сапач А.Н., Завалей А.П. Влияние обработки холодной плазмой на качество и пищевую ценность растительного сырья. Обзор предметного поля..... **173**

Гладышева Е.К. Предварительная гидротермическая обработка и паровой взрыв целлюлозосодержащего сырья для последующей биотехнологической трансформации: обзор..... **184**

Фарион И.А., Бурдуковский В.Ф. Проблемы конструирования тканеинженерных структур на основе коллагенов и некоторые подходы к их решению: обзор..... **195**

Хасанова А.А., Сироткин А.С., Перушкина Е.В. Изучение способности бактерий активного ила к образованию биопленок *in vitro*..... **207**

Суханова А.А., Прокопчук Ю.А., Ертилецкая Н.Л., Бояндин А.Н., Чураков А.А., Сырцов С.Н. Гранулы на основе поликапролактона с аллилизотиоцианатом для борьбы с золотистой картофельной нематодой..... **215**

Гарипова М.И., Федяев В.В., Дацко О.И. Идентификация йодтиронинов в тканях растений..... **229**

Горбатова П.А., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Шавыркина Н.А., Будаева В.В. Свойства нитратов целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот..... **236**

Кравченко И.В., Мулюкин М.А., Петрова Ю.Ю., Шепелева Л.Ф. Особенности накопления тяжелых металлов в зеленой массе растений, произрастающих в долине реки Большой Юган Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры..... **245**

Табакаева О.В., Табакаев А.В., Силантьев В.Е., Капуста С.В. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей..... **253**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Крапивницкая Т.О., Ананичева С.А., Алыева А.Б., Вихарев А.А., Песков Н.Ю., Денисенко А.Н., Глявин М.Ю., Зеленцов С.В., Шулаев Н.С. Исследование продуктов термодеструкции верхового торфа микроволновым излучением..... **265**

Асламова В.С., Головкова Е.А., Шнейгельбергер Е.А., Асламов А.А. Закономерности сорбции катионов ртути лигниносерным сорбентом..... **275**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Матиенко О.И., Филатова Е.Г., Чебунин В.А. Исследование плотности и устойчивости эмульсий нефтепродуктов в воде..... **285**

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Aizina Yu.A., Tkachuk D.O., Shaglaeva N.S. Synthesis and properties of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide..... **150**

Chernigova P.O., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Sterkhova I.V., Smirnov V.I. Copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) coordination complexes with *N*-styrylbenzimidazole..... **157**

Dorzhieva S.G., Bazarova J.G. Ternary cesium(rubidium) tungstates: production and impedance spectroscopy..... **166**

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Burak L.Ch., Sapach A.N., Zavaley A.P. Effect of cold plasma treatment on the quality and nutritional value of plant materials. Scoping review..... **173**

Gladysheva E.K. Preliminary hydrothermal treatment and steam explosion of cellulosic feedstock for the subsequent biotechnological transformation: A review. **184**

Farion I.A., Burdukovskii V.F. Issues in the design of tissue-engineered collagen constructs and some approaches to their solution: A review. **195**

Khasanova A.A., Sirotkin A.S., Perushkina E.V. Study on the ability of activated sludge bacteria to form biofilms *in vitro*..... **207**

Sukhanova A.A., Prokopchuk Yu.A., Ertiletskaya N.L., Boyandin A.N., Churakov A.A., Syrtsov S.N. Poly-*ε*-caprolactone-based granules with allylisothiocyanate for controlling of golden cyst potato nematode..... **215**

Garipova M.I., Fedyaev V.V., Datsko O.I. Identification of iodothyronines in plant tissues..... **229**

Gorbatova P.A., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Shavyrkina N.A., Budaeva V.V. Properties of cellulose nitrates produced by nitration of bacterial cellulose using mixed sulfuric-nitric acids..... **236**

Kravchenko I.V., Mulyukin M.A., Petrova Yu.Yu., Shepeleva L.F. Heavy metal accumulation in the phytomass of plants in the Bolshoy Yugan River valley, Surgut District, Khanty-Mansi Autonomous Okrug–Yugra..... **245**

Tabakaeva O.V., Tabakaev A.V., Silant'ev V.E., Kapusta S.V. Antioxidant properties of supercritical extracts of brown algae..... **253**

CHEMICAL TECHNOLOGY

Krapivnitckaia T.O., Ananicheva S.A., Alyeva A.B., Vikharev A.A., Peskov N.Yu., Denisenko A.N., Glyavin M.Yu., Zelentsov S.V., Shulaev N.S. Study of products derived from the microwave-assisted thermal degradation of high-moor peat..... **265**

Aslamova V.S., Golovkova E.A., Shneygelberger E.A., Aslamov A.A. Regularities in mercury cation sorption by a lignin-based sulfur-containing sorbent..... **275**

BRIEF COMMUNICATION

Matienko O.I., Filatova E.G., Chebunin V.A. Density and stability of oil-in-water emulsions..... **285**

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 547.269.352
EDN: MOKVYS
DOI: 10.21285/achb.921

Синтез и свойства *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида

Ю.А. Айзина*,✉, Д.О. Ткачук**, Н.С. Шаглаева****

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация*
***Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. *Представленная работа является продолжением систематических исследований по поиску эффективных и доступных методов синтеза N-сульфонилиминов полигалогенальдегидов и изучению их свойств. Впервые реакцией N,N-дихлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом получен N-(2,2,2-трибромэтилиден)амид 4-хлорбензолсульфокислоты с количественным выходом при температуре кипящей водяной бани в среде четыреххлористого углерода. В инфракрасных спектрах N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида наблюдаются полосы поглощения сульфоновых (1360, 1165 см$^{-1}$) и NH (3275 см$^{-1}$) групп, в спектрах ЯМР ^{1}H появляется сигнал азометиновых протонов в области 8,3–8,6 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C регистрируется сигнал, относящийся к группе CBr_3 в области ~31–43 м.д., при этом сигнал, характерный для группы CBr_2Cl в области ~53–56 м.д., отсутствует. Это означает, что имин дибромхлоруксусного альдегида в ходе реакции не образуется. Таким образом, разработан эффективный метод синтеза N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида и установлено, что хемоселективность данной реакции зависит от температуры процесса. Показано, что N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид обладает амидоалкилирующими свойствами. Реакцией N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном в присутствии кислотного катализатора получены п-замещенные ароматические производные и 2,5-замещенные производные тиофена. Методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^{1}H, ^{13}C) установлено, что реакция замещения протекает региоселективно. Все полученные продукты выделены в чистом виде и представляют собой порошки, растворимые в полярных органических растворителях и не растворимые в воде. Выходы 4-хлор-N-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамида, 4-хлор-N-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида, 4-хлор-N-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида и 4-хлор-N-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида составляют 74, 72, 64 и 74% соответственно.*

Ключевые слова: *N-сульфонилимины полигалогенальдегидов, N,N-дихлорамид, 4-хлорбензолсульфонамид, трибромэтилен, C-амидоалкилирование*

Благодарности. *Исследование структуры полученных соединений проводилось с использованием оборудования материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.*

Для цитирования: Айзина Ю.А., Ткачук Д.О., Шаглаева Н.С. Синтез и свойства *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 150–156. DOI: 10.21285/achb.921. EDN: MOKVYS.

© Айзина Ю.А., Ткачук Д.О., Шаглаева Н.С. , 2024

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Synthesis and properties of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide

Yulia A. Aizina*,✉, Daria O. Tkachuk**, Nina S. Shaglaeva****

**A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation*
***Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. *The present work continues a systematic study to find efficient and accessible methods for the synthesis of N-sulfonylimines of polyhaloaldehydes and to analyze their properties. In the reaction of N,N-dichlorobenzene sulfonamide with tribromoethylene, N-(2,2,2-tribromoethylidene)amide of 4-chlorobenzenesulfonic acid was obtained for the first time with a quantitative yield at boiling water bath temperature in carbon tetrachloride medium. The infrared spectra of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide reveal the absorption bands of sulfonic (1360 and 1165 cm^{-1}) and NH (3275 cm^{-1}) groups, while the ^{1}H NMR spectra show a signal for azomethine protons within the region of 8.3–8.6 ppm. The ^{13}C NMR spectra exhibit a signal for the CBr_3 group within the region of ~31–43 ppm, while the signal characteristic of the CBr_2Cl group within the region of ~53–56 ppm is absent. This means that no imine of dibromochloroacetic aldehyde is formed during the reaction. Thus, an efficient method for the synthesis of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide was developed, and the chemoselectivity of this reaction was found to depend on the process temperature. It was shown that N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide has amidoalkylating properties. A reaction of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide with benzene, toluene, anisole, and 2-chlorothiophene in the presence of an acid catalyst yielded p-substituted aromatic derivatives and 2,5-substituted thiophene derivatives. Infrared spectroscopy and NMR spectroscopy (^{1}H, ^{13}C) revealed that the substitution reaction proceeds regioselectively. All the obtained products were isolated in pure form as powders soluble in polar organic solvents and insoluble in water. The yields of 4-chloro-N-(1-phenyl-2,2,2-tribromoethyl)-benzenesulfonamide, 4-chloro-N-[1-(4-methylphenyl)-2,2,2-tribromoethyl]-benzenesulfonamide, 4-chloro-N-[1-(4-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethyl]-benzenesulfonamide, and 4-chloro-N-[2,2,2-tribromoethyl-1-(5-chloro-2-thienyl)ethyl]-benzenesulfonamide amounted to 74, 72, 64, and 74%, respectively.*

Keywords: *N-sulfonylimines of polyhaloaldehydes, N,N-dichloramine, 4-chlorobenzenesulfonamide, tribromoethylene, C-amidoalkylation*

Acknowledgements. *The structure of obtained compounds was studied using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS.*

For citation: Aizina Yu.A., Tkachuk D.O., Shaglaeva N.S. Synthesis and properties of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):150-156. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.921. EDN: MOKVYS.

ВВЕДЕНИЕ

Галогензамещенные сульфонилимины, содержащие в своей структуре сильные электроноакцепторные заместители, являются высокореакционными соединениями, легко вступают в реакции с нуклеофилами различного типа, что позволяет решить проблему доступности многих производных сульфонамидов [1–4]. Сульфонамиды и их производные являются исходными веществами при получении аминокислот, гетероциклических систем, енамидов, соединений, проявляющих биологическую активность [5–7]. Спектр применения производных трихлорэтиламидов настолько широк, что авторы указывают на возможность их использования в качестве блескообразователей при электролитическом нанесении никелевых покрытий [8]. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН проводятся систематические исследования по поиску эффективных и доступных методов синтеза *N*-сульфонилимина полихлор(бром)альдегидов и изучению их свойств [5–18]. Сотрудниками этого института впервые разработан новый путь синтеза *N*-сульфонилиминов полихлоральдегидов реакцией *N*,*N*-дихлорамидов сульфокислот с 1,2-дихлорэтеном и трихлорэтиленом и исследованы механизмы указанных процессов [1, 9–23]. Литературные данные о взаимодействии *N*,*N*-дихлорамидов аренсульфокислот с трибромэтиленом противоречивы. Реакцией дихлорамида 4-хлорбензолсульфокислоты с трибромэтиленом был получен аренсульфонилимин дибромхлоруксусного альдегида в виде смеси E- и Z-изомеров [24]. Такое предположение сделано авторами статьи на основании двух сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C, относящихся к протону и атому углерода группы CH=N соответственно [24]. Позднее было показано, что взаимодействие дихлорамида аренсульфокислоты с трибромэтиленом приводит к образованию не двух изомеров одного имина, а смеси иминов дибромхлор- и трибромуксусного альдегидов, соотношение которых определяется условиями реакции, а точнее, понижение температуры процесса приводит к уменьшению мольного соотношения дибромхлор- и трибромуксусного альдегидов от 4:3 при кипячении до 3:1 при более низкой

температуре [25]. На основании анализа сведений научной литературы можно заключить, что проблема синтеза имина трибромуксусного альдегида до сих пор остается открытой.

В данной работе реакцией *N,N*-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом получен *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид и изучены его амидоалкилирующие свойства при взаимодействии с ароматическими и гетероароматическими соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные (ИК) спектры получены на спектрометре IFS-25 (Bruker, Германия) в таблетках KBr.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{1}H, ^{13}C получены на приборе DPX-400 (Bruker, Германия; рабочие частоты 400,61 и 100,13 МГц соответственно), внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Элементный анализ (C, H, N, S) продуктов реакции проводили на газоанализаторе Thermo Finnigan (Италия).

N-(2,2,2-Трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид (**2**). Смесь, состоящую из 2,61 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 23,60 г (0,08 моль) трибромэтилена, кипятили на водяной бане 6 ч в атмосфере аргона до прекращения выделения хлора (проверка йодкрахмальной бумагой). Образовавшийся осадок имина быстро отфильтровывали в вакууме на воронке Шотта, промывали на фильтре абсолютированным гексаном и сушили в вакуум-эксикаторе при пониженном давлении над P_2O_5. Выход 4,35 г (90%), т.пл. 130–132 °C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 7,00 д; 7,81 д (4H, C_6H_4); 7,94 с (^{1}H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 31,66 (CBr_3); 100,42, 113,73, 127,88, 131,14, 133,72, 162,74 (C_6H_4); 142,05 (CH=N). Найдено, %: C – 22,05; H – 1,25; Hal (Br + Cl) – 59,02; N – 3,26; S – 7,77. $C_8H_5Br_3ClNO_2S$. Вычислено, %: C – 21,15; H – 1,11; Br – 52,76; Cl – 7,80; N – 3,08; S – 7,06.

4-Хлор-N-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамид (**3**). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл CCl_4, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10}, далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 0,78 г (0,01 моль) бензола. Выход 3,99 г (76%), т.пл. 143–146 °C. ИК-спектры (KBr), *ν*, см$^{-1}$: 1169–1336 (SO_2); 2854–2982 (C-$H_{алк}$); 3065–3088 (CH_{Ar}); 3259 (NH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д. 5,16 д (1H, NCH); 7,09 д, 7,43 т, 7,50 д, 7,64 д, 7,79 д (4H, C_6H_4, 5H, C_6H_5); 8,14 с (1H, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 39,44 (CBr_3); 82,01 (CH); 128,9, 128,8, 130,8, 139,1, 138,7 (C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C – 32,46; H – 2,08; Hal (Br + Cl) – 51,10; S – 6,66; N – 2,43, $C_{14}H_{11}Br_3ClNO_2S$. Вычислено, %: C – 31,57; H – 2,08; Br – 45,02; Cl – 6,67; N – 2,63; S – 6,02.

4-Хлор-N-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамид (**4**). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл CCl_4, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10}, далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,11 г (0,01 моль) толуола. Выход 4,12 г (72%), т.пл. 175 °C. ИК-спектры (KBr), *ν*, см$^{-1}$: 1170–1336 (SO_2); 2865–2947 (C-$H_{алк}$); 3036–3092 (CH_{Ar}); 3245 (NH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д. 2,51 с (CH_3); 5,10 д (CH); 6,89 д, 7,27 т, 7,50 д, (4H, C_6H_4, 4H, C_6H_4); 9,07 д (1H, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 21,0 (CH_3); 40,36 (CBr_3); 82,01 (CH); 128,8, 129,5, 130,8, 138,7, 139,1, 140,5 (C_6H_4 и C_6H_4). Найдено, %: C – 32,97; H – 2,40; Hal (Br + Cl) – 49,30; S – 5,87; N – 2,56. $C_{15}H_{13}Br_3ClNO_2S$. Вычислено, %: C – 32,97; H – 2,40; Br – 43,86; Cl – 6,49; N – 2,56; S – 5,87.

4-Хлор-N-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамид (**5**). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл CCl_4, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10}, далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,08 г (0,01 моль) анизола. Выход 3,80 г (64%), т.пл. 160 °C. ИК-спектры (KBr), *ν*, см$^{-1}$: 1169–1336 (SO_2); 2952–2983 (C-$H_{алк}$); 3089 (CH_{Ar}); 3244 (NH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д. 3,65 с (OCH_3); 5,09 д (1H, NCH); 6,92 д, 7,30 м, 7,50 д (4H, C_6H_4, 4H, C_6H_4); 9,13 д (1H, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 43,04 (CBr_3); 55,2 (OCH_3); 82,01 (CH); 115,2, 127,5, 128,8, 129,3, 130,8, 138,7, 139,1, 159,9 (C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C – 33,25; H – 2,37; Hal (Br + Cl) – 49,41; S – 5,82; N – 2,37. $C_{15}H_{13}Br_3ClNO_3S$. Вычислено, %: C – 32,03; H – 2,32; Br – 42,62; Cl – 6,30; S – 5,70; N – 2,49.

4-Хлор-N-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил) этил]-бензолсульфонамид (**6**). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл CCl_4, полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10}, далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,18 г (0,01 моль) 2-хлортиофена. Выход 4,52 г (74%), т.пл. 126 °C. ИК-спектры (KBr), *ν*, см$^{-1}$: 1169–1336 (SO_2); 2952–2983 (C-$H_{алк}$); 3089 (CH_{Ar}); 3244 (NH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 5,43 д (1H, NCH); 6,76 д, 6,99 д, (2H C_4H_2); 7,44 д, 7,66 д (4H, C_6H_4); 8,18 д (1H, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 41,0 (CBr_3); 121,2 (C_4H_2); 121,1, 130,1, 130,6, 138,9, 142,5, 143,2 (C_6H_4 и C_4H_2). Найдено, %: C – 26,16; – H 1,51; Hal (Br + Cl) – 52,51; S – 11,19; N – 2,44. $C_{12}H_8Br_3Cl_2NO_2S_2$. Вычислено, %: C – 25,16; H – 1,41; N – 2,45; Br – 41,84; Cl – 12,38; S – 11,19.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакцию *N,N*-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида (**1**) с трибромэтиленом (рис. 1) проводили в среде CCl_4 при температуре кипения водяной бани в течение 6 ч.

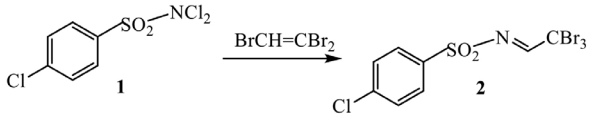


Рис. 1. Взаимодействие *N,N*-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом

Fig. 1. Interaction of *N,N*-dichloro-4-chlorobenzenesulfonamide with tribromoethylene

Структура *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (**2**) доказана методами ИК и ЯМР (^{1}H, ^{13}C) спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения сульфоновых (1360,1165 см$^{-1}$) и NH (3275 см$^{-1}$) групп. В спектрах ЯМР ^{1}H *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (**2**) регистрируется сигнал азометиновых протонов в области 8,3–8,6 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C присутствует сигнал фрагмента CBr_3 в области ~39–40 м.д., однако сигнал, характерный для группы CBr_2Cl в области ~53–56 м.д., отсутствует. Образования имина дибромхлоруксусного альдегида, описанного авторами в статье [7], не наблюдается. Это означает, что хемоселективность реакции зависит от температуры процесса, так как эти реакции осуществлялись при различных значениях температур.

Изучение амидоалкилирующих свойств *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (**2**) с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном (рис. 2) осуществлялось без выделения его из реакционной среды.

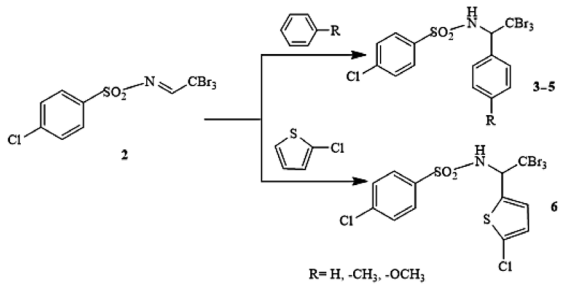


Рис. 2. Взаимодействие *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида с ароматическими соединениями

Fig. 2. Interaction of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide with aromatic compounds

Реакции С-амидоалкилирования протекали в присутствии кислотного катализатора H_2SO_4-P_4O_{10}. В ИК-спектрах замещенных производных (**3–5**) появляются полосы поглощения в области 3036–3092 см$^{-1}$, характерные для бензольного и тиофеновых колец. Сигналы в спектрах протонного магнитного резонанса *п*-замещенных ароматических производных (**3–5**) содержат сигналы протонов бензольного, толуольного и анизольного колец, которые соответствуют сигналам спиновой системы *AA´BB´*. Это означает, что реакция протекает в *п*-положение ароматического кольца. В спектре протонного магнитного резонанса 4-хлор-*N*-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида (**6**) наблюдаются сигналы при 6,76 и 6,99 м.д. в виде дублета, соответствующие протонам в положениях 3 и 4 тиофенового кольца. Следовательно, реакция С-амидоалкилирования протекает в положение 5 тиофенового кольца. Сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C замещенных производных (**3–6**) в области 128,9–159,9 и 121–143,2 м.д. характерны для атомов углерода в бензольном и тиофеновом кольце соответственно.

Таким образом, сигналы в спектрах ЯМР ^{1}H, ^{13}C указывают на то, что замещение протекает региоселективно с образованием *п*-замещенных ароматических производных (**3–5**) и 2,5-замещенных производных тиофена (**6**).

Все полученные продукты выделены в чистом виде и представляют собой порошки, растворимые в полярных органических растворителях и не растворимые в воде. Выходы 4-хлор-*N*-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамида, 4-хлор-*N*-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида, 4-хлор-*N*-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида и 4-хлор-*N*-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида составляют 74, 72, 64 и 74% соответственно.

Таким образом, определены оптимальные условия синтеза *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида и продемонстрирована высокая реакционная способность имина трибромуксусного альдегида, что позволяет считать его перспективным реагентом при получении разнообразных представителей ряда *п*-замещенных ароматических производных и 2,5-замещенных производных тиофена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что в ходе работы реакцией *N,N*-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида и трибромэтилена получен новый представитель соединений с азометиновой связью *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид, изучены его амидоалкилирующие свойства при взаимодействии с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном в присутствии кислотного катализатора. Все полученные продукты выделены в чистом виде и охарактеризованы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. *N*-Функциональнозамещенные имины полихлор(бром)альдегидов и кетонов // Успехи химии. 1999. Т. 68. N 7. С. 638–662. DOI: 10.1070/RC1999v068n07ABEH000476.

2. Hasaninejad A., Zare A., Zare A.R.M., Parhami A., Sharghi H., Khalafi-Nezhad A. Preparation of *N*-arylsulfonyl imines from sulfonamides and aryl aldehydes using magnesium oxide as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2008. Vol. 183, no. 11. P. 2769–2776. DOI: 10.1080/10426500802002802.

3. Hoffelner M.-H., Seebacher W., Kaiser M., Mäser P., Pferschy-Wenzig E.-M., Saf R., et al. Unexpected ring-opening of 2,3-dihydropyridines // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 2021. Vol. 152. P. 1377–1387. DOI: 10.1007/s00706-021-02850-3.

4. Zhang Yu.-Y., Xu X.-H., Qing F.-L. Practical synthesis of NFSI derivatives through $ArSO_2NHF$ without F_2 // Chinese Journal of Chemistry. 2022. Vol. 40, no. 24. P. 2956–2962. DOI: 10.1002/cjoc.202200537.

5. Zhang G., Xu S., Xie X., Ding C., Shan S. Direct synthesis of *N*-sulfinyl- and *N*-sulfonylimines via copper/L-proline-catalyzed aerobic oxidative cascade reaction of alcohols with sulfinamides or sulfonamides // RSC Advances. 2017. Vol. 7, no. 16. P. 9431–9435. DOI: 10.1039/c6ra26490e.

6. Türkes C., Arslan M., Demir Y., Çoçaj L., Nixha A.R., Beydemir S. *N*-substituted phthalazine sulfonamide derivatives

as non-classical aldose reductase inhibitors // Journal of Molecular Recognition. 2022. Vol. 35, no. 12. P. e2991. DOI: 10.1002/jmr.2991.

7. Ruff F., Szabó D., Rábai J., Jalsovszky I., Farkas Ö. Mechanism for the reactions of sulfides with hypochlorous acid and *N*-chlorosulfon-amides: formation of solvated chlorosulfonium cation and λ^4-sulfane intermediates // Journal of Physical Organic Chemistry. 2019. Vol. 32, no. 11. P. e4005. DOI: 10.1002/poc.4005.

8. Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Руссавская Н.В., Данченко И.А. [и др.]. Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 1. С. 106–114. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114. EDN: XPBIWD.

9. Bhadra S., Yamamoto H. Substrate directed asymmetric reaction // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118, no. 7. P. 3391–3446. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00514.

10. Чернышева Г.Н., Никитин И.В., Розенцвейг И.Б. *N*-(2,2,2-Трихлорэтил)аренсульфонамиды в реакции *N*-сульфониламидирования галогензамещенных электрофилов // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. N 6. С. 810–813. EDN: YTLXBV.

11. Айзина Ю.А., Розенцвейг И.Б., Попов А.В., Левковская Г.Г. *N*-(2,2,2-Трихлорэтилиден)- и *N*-(2,2-дихлор-2-фенилэтилиден)-4-метоксибензолсульфонамиды из 4-метокси-*N*,*N*-дихлорбенолсульфонамида, трихлорэтилена и фенилацетилена // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. N 11. С. 1714–1716. EDN: ZTENLH.

12. Чернышева Г.Н., Никитин И.В., Розенцвейг И.Б. Синтез *N*-(2,2-дихлорвинил)аренсульфонамидов дегидрохлорированием *N*-(2,2,2-трихлорэтил) аренсульфонамидов // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. N 5. С. 784–786. EDN: XOSRKP.

13. Nikonov A.Yu., Sterkhova I.V., Serykh V.Yu., Kolyvanov N.A., Lazareva N.F. Synthesis and structural features of *N*-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-arylsulfonamides // Journal of Molecular Structure. 2019. Vol. 1198. P. 126782. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.029.

14. Чернышева Г.Н., Ушаков И.А., Розенцвейг И.Б. Взаимодействие 4-хлор-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)бензолсульфонамида с димером циклопентадиена // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. N 12. С. 1827–1829. DOI: 10.1134/S0514749218120191. EDN: YRMPDV.

15. Калиев А.Р., Серых В.Ю., Левковская Г.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Розенцвейг И.Б. Взаимодействие арилсульфонилиминов полихлорацетальдегидов с 2-амино-6*H*-1,3-тиазин-6-тионами и 2-амино-4-фенил-6*H*-1,3-тиазин-6-оном // Журнал органической химии. 2016. Т. 52. N 11. С. 1675–1678. EDN: XWWLIX.

16. Серых В.Ю., Розенцвейг И.Б., Розенцвейг Г.Н., Чернышев К.А. Неожиданное образование производных бензофурана в реакции С-амидоалкилирования *п*-крезола *N*-(2-фенил-2,2-дихлорэтилилен)-4-хлорбензолсульфонамидом // Химия гетероциклических соединений. 2011. N 11. С. 1617–1622. EDN: WCTOUH.

17. Chernysheva G.N., Katerinich M.D., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Diels-Alder trapping vs. amidoalkylation of cyclopentadiene with polychloroacetaldehyde sulfonylimines // Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30, no. 5. P. 618–620. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.022.

18. Rozentsveig I.B., Levkovskaya G.G., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Krivdin L.B., Larina L.I., et al. Amidine derivatives of α-arylglycines from *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) amides of arenesulfonic acids and secondary amines // Tetrahedron Letters. 2005. Vol. 46, no. 51. P. 8889–8893. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.079.

19. Serykh V.Yu., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. New approach to the synthesis of 2-sulfonylaminosubstituted imidazo[1,2-a]pyridines via the cascade reaction of *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl)sulfonamides with 2-aminopyridines // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4, no. 46. P. 13485–13489. DOI: 10.1002/slct.201902838.

20. Serykh V.Yu., Kaliev A.R., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with *N*-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylaminosubstituted imidazo[2,1-*b*] thiazoles and thiazolo[3,2-*a*]benzimidazoles // Arkivoc. 2018. Pt. 3. P. 62–75. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.357.

21. Rozentsveig I.B., Serykh V.Yu., Chernysheva G.N., Kondrashov E.V., Fedotova A.I., Ushakov I.A., et al. Two-step regioselective synthesis of 3-(sulfonylamino)imidazo[1,2-*a*] pyrimidines from 2-aminopyrimidines and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)arensulfonamides // European Journal of Organic Chemistry. 2014. Vol. 29. P. 6547–6557. DOI: 10.1002/ejoc.201402695.

22. Rozentsveig I.B., Popov A.V., Rozentsveig G.N., Serykh V.Yu., Chernyshev K.A., Krivdin L.B., et al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from *N*-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol // Molecular Diversity. 2010. Vol. 14. P. 533–541. DOI: 10.1007/s11030-010-9231-z.

23. Айзина Ю.А., Левковская Г.Г., Розенцвейг И.Б. Новый подход к синтезу производных фенилментансульфонамида на основе фенил-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден) метансульфонамида // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. N 4. С. 479–482. EDN: OWQVFB.

24. Мирскова А.Н., Дроздова Т.И., Левковская Г.Г., Воронков М.Г. Реакции *N*-хлораминов и *N*-галогенамидов с непредельными соединениями // Успехи химии. 1989. Т. 58. N 3. С. 417–450. EDN: WDIUND.

25. Кондрашов Е.В., Розенцвейг И.Б.,Ушакова И.В., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н. Взаимодействие *N*,*N*-дихлорсульфонамидов с трибромэтиленом // Журнал органической химии. 2007. Т. 43. N 5. С. 647–651. EDN: IAJIDL.

REFERENCES

1. Levkovskaya G.G., Drozdova T.I., Rozentsveig I.B., Mirskova A.N. *N*-Functionally substituted imines of polychlorinated (brominated) aldehydes and ketones. *Uspekhi khimii*. 1999;68(7):638-662. (In Russian). DOI: 10.1070/RC1999v068n07ABEH000476.

2. Hasaninejad A., Zare A., Zare A.R.M., Parhami A., Sharghi H., Khalafi-Nezhad A. Preparation of *N*-arylsulfonyl imines from sulfonamides and aryl aldehydes using magnesium oxide as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2008;183(11):2769-2776. DOI: 10.1080/10426500802002802.

3. Hoffelner M.-H., Seebacher W., Kaiser M., Mäser P., Pferschy-Wenzig E.-M., Saf R., et al. Unexpected ring-opening of 2,3-dihydropyridines. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. 2021;152:1377-1387. DOI: 10.1007/s00706-021-02850-3.

4. Zhang Yu.-Y., Xu X.-H., Qing F.-L. Practical synthesis of NFSI derivatives through $ArSO_2NHF$ without F_2. *Chinese Journal of Chemistry*. 2022;40(24):2956-2962. DOI: 10.1002/cjoc.202200537.

5. Zhang G., Xu S., Xie X., Ding C., Shan S. Direct synthesis of *N*-sulfinyl- and *N*-sulfonylimines via copper/L-proline-catalyzed aerobic oxidative cascade reaction of alcohols with sulfinamides or sulfonamides. *RSC Advances*. 2017;7(16):9431-9435. DOI: 10.1039/c6ra26490e.

6. Türkes C., Arslan M., Demir Y., Çoçaj L., Nixha A.R., Beydemir S. *N*-substituted phthalazine sulfonamide derivatives as non-classical aldose reductase inhibitors. *Journal of Molecular Recognition*. 2022;35(12):e2991. DOI: 10.1002/jmr.2991.

7. Ruff F., Szabó D., Rábai J., Jalsovszky I., Farkas Ö. Mechanism for the reactions of sulfides with hypochlorous acid and *N*-chlorosulfon-amides: formation of solvated chlorosulfonium cation and λ^4-sulfane intermediates. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2019;32(11):e4005. DOI: 10.1002/poc.4005.

8. Sosnovskaya N.G., Ivanova A.O., Nikitin I.V., Chernysheva G.N., Russavskaya N.V., Danchenko I.A., et al. Trichloroethylamide derivatives as a novel type of brightening agent in the electrochemical deposition of nickel coatings. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(1):106-114. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114. EDN: XPBIWD.

9. Bhadra S., Yamamoto H. Substrate directed asymmetric reaction. *Chemical Reviews*. 2018;118(7);3391-3446. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00514.

10. Chernysheva G.N., Nikitin I.V., Rozentsveig I.B. Sulfonamidation of halogen-substituted electrophiles with *N*-(2,2,2-trichloroethyl)arenesulfonamides. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2017;53(6):810-813. (In Russian). EDN: YTLXBV.

11. Aizina Yu.A., Rozentsveig I.B., Popov A.V., Levkovskaya G.G. *N*-(2,2,2-trichloroethylidene)- and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)-4-methoxybenzenesulfonamides from 4-methoxy-*N*,*N*-dichlorobenzenesulfonamide, trichloroethylene, and phenylacethylene. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2017;53(11):1714-1716. (In Russian). EDN: ZTENLH.

12. Chernysheva G.N., Nikitin I.V., Rozentsveig I.B. Synthesis of *N*-(2,2-Dichlorovinyl)arenesulfonamides by Dehydrochlorination of *N*-(2,2,2-Trichloroethyl)arenesulfonamides. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2018;54(5):784-786. (In Russian). EDN: XOSRKP.

13. Nikonov A.Yu., Sterkhova I.V., Serykh V.Yu., Kolyvanov N.A., Lazareva N.F. Synthesis and structural features of *N*-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-arylsulfonamides. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1198:126782. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.029.

14. Chernysheva G.N., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Reaction of 4-chloro-*N*-(2,2,2-trichloroethylidene)benzenesulfonamide with cyclopentadiene dimer. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2018;54(12):1827-1829. (In Russian). DOI: 10.1134/S0514749218120191. EDN: YRMPDV.

15. Kaliev A.R., Serykh V.Y., Levkovskaya G.G., Petkevich S.K., Potkin V.I., Rozentsveig I.B. Reaction of polychloroacetaldehyde arylsulfonylimines with 2-amino-6*H*-1,3-thiazine-6-thiones and 2-amino-4-phenyl-6*H*-1,3-thiazin-6-one. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2016;52(11):1675-1678. (In Russian). EDN: XWWLIX.

16. Serykh V.Yu., Rozentsveig I.B., Rozentsveig G.N., Chernyshev K.A. Unexpected formation of benzofuran derivatives in the C-amidoalkylation of *p*-cresol with 4-chloro-*N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)benzenesulfonamide. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedinenii*. 2011;11:1617-1622. (In Russian). EDN: WCTOUH.

17. Chernysheva G.N., Katerinich M.D., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Diels-Alder trapping vs. amidoalkylation of cyclopentadiene with polychloroacetaldehyde sulfonylimines. *Mendeleev Communications*. 2020;30(5):618-620. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.022.

18. Rozentsveig I.B., Levkovskaya G.G., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Krivdin L.B., Larina L.I., et al. Amidine derivatives of α-arylglycines from *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) amides of arenesulfonic acids and secondary amines. *Tetrahedron Letters*. 2005;46(51):8889-8893. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.079.

19. Serykh V.Yu., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. New approach to the synthesis of 2-sulfonylaminosubstituted imidazo[1,2-a]pyridines via the cascade reaction of *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl)sulfonamides with 2-aminopyridines. *ChemistrySelect*. 2019;4(46):13485-13489. DOI: 10.1002/slct.201902838.

20. Serykh V.Yu., Kaliev A.R., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with *N*-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylaminosubstituted imidazo[2,1-*b*]thiazoles and thiazolo[3,2-*a*]benzimidazoles. *Arkivoc*. 2018;3:62-75. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.357.

21. Rozentsveig I.B., Serykh V.Yu., Chernysheva G.N., Kondrashov E.V., Fedotova A.I., Ushakov I.A., et al. Two-step regioselective synthesis of 3-(sulfonylamino)imidazo[1,2-*a*]pyrimidines from 2-aminopyrimidines and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)arensulfonamides. *European Journal of Organic Chemistry*. 2014;29:6547-6557. DOI: 10.1002/ejoc.201402695.

22. Rozentsveig I.B., Popov A.V., Rozentsveig G.N., Serykh V.Yu., Chernyshev K.A., Krivdin L.B., et al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from *N*-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol. *Molecular Diversity*. 2010;14:533-541. DOI: 10.1007/s11030-010-9231-z.

23. Aizina Yu.A., Levkovskaya G.G., Rozentsveig I.B. New synthetic approach to phenylmethanesulfonamide derivatives on the basis of phenyl-*N*-(2,2,2-trichloroethylidene)-methanesulfonamide. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2012;48(4):479-482. (In Russian). EDN: OWQVFB.

24. Mirskova A.N., Drozdova I.I., Levkovskaya G.G., Voronkov M.G. Reactions of *N*-chloramines and *N*-haloamides with unsaturated compounds. *Uspekhi khimii*. 1989;58(3):417-450. (In Russian). EDN: WDIUND.

25. Kondrashov E.V., Rozentsveig I.B., Ushakova I.V., Levkovskaya G.G., Mirskova A.N. Reaction of *N*,*N*-dichlorosulfonamides with tribromoethylene. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2007;43(5):647-651. (In Russian). EDN: IAJIDL.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Айзина Юлия Александровна,
к.х.н.,
научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ aizina@ex.istu.edu
https://orcid.org/0000-0003-3433-6250

Ткачук Дарья Олеговна,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
d.zyablowa2019@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-1965-0068

Шаглаева Нина Савельевна,
д.х.н., профессор, профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
ShaglaevaNS@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0001-7889-0574

Вклад авторов

Ю.А. Айзина – разработка концепции исследования, синтез исследуемых соединений и определение их констант кислотности, подготовка и оформление статьи к печати.
Д.О. Ткачук – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, разработка концепции исследования, синтез исследуемых соединений и определение их констант кислотности, подготовка и оформление статьи к печати.
Н.С. Шаглаева – анализ полученных результатов, подготовка статьи к печати.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 24.03.2024.
Одобрена после рецензирования 27.05.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia A. Aizina,
Cand. Sci. (Chemistry),
Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ aizina@ex.istu.edu
https://orcid.org/0000-0003-3433-6250

Daria O. Tkachuk,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
d.zyablowa2019@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-1965-0068

Nina S. Shaglaeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
ShaglaevaNS@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0001-7889-0574

Contribution of the authors

Yulia A. Aizina – research concept development, synthesis of test compounds, acidity constants determination, preparing the manuscript.
Daria O. Tkachuk – research concept development, conducting experiment synthesis of test compounds, acidity constants determination, preparing the manuscript.
Nina S. Shaglaeva – results analysis, preparing the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 24.03.2024.
Approved after reviewing 27.05.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 544.142.3
EDN: BNXJNF
DOI: 10.21285/achb.913

Координационные комплексы бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с *N*-стирилбензимидазолом

П.О. Чернигова*✉, Л.М. Синеговская**, Л.Н. Паршина**, И.В. Стерхова**, В.И. Смирнов**

*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Российская Федерация
**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. *В ходе проведенного исследования рассмотрены металлокомплексы на основе N-стирилбензимидазола как соединения, имеющие значительные фармакологические свойства. Цель работы состояла в изучении кристаллической структуры и электронного строения комплексов бис-гексафторацетилацетонатов – переходных металлов (меди (II) (комплекс A), кобальта (II) (комплекс B)) с N-стирилбензимидазолом методами рентгеноструктурного анализа и ультрафиолетовой спектроскопии. С использованием рентгеноструктурного анализа доказана бипирамидальная координация в комплексах бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с N-стирилбензимидазолом. Атомы переходных металлов меди (II) и кобальта (II) в комплексах имеют необычную для β-дикетонатных комплексов искаженную плоско-квадратную координацию, а хелатным циклам в $M(hfacac)_2L$ присущи аномально большие углы перегиба. Так, для комплекса бис-гексафторацетилацетоната меди (II) угол перегиба по линии O3···O4 для экваториально расположенного лиганда составляет 29,47°, для аксиально расположенного лиганда – 19,13° по линии O1···O2. Для комплекса бис-гексафторацетилацетоната кобальта (II) данные углы равны 22,10 и 19,50° соответственно. С помощью электронной спектроскопии рассмотрен вопрос об электронном строении комплексов. Установлены следующие типы электронных переходов: π→π*-переходы, локализованные в основном на лигандах, а также переходы, обусловленные переносом электрона с p-орбитали гетероатома азота стирилбензимидазольного цикла на d-орбиталь ионов металлов, переход n→π, локализованный в имидазольном кольце. Для каждого из комплексов в длинноволновой части спектра локализованы d–d* переходы между молекулярными орбиталями соответствующего иона металла.*

Ключевые слова: *металлокомплексы, N-стирилбензимидазол, бис-гексафторацетилацетонат, рентгеноструктурный анализ, ультрафиолетовая спектроскопия*

Финансирование. *Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного использования СО РАН при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Российской академии наук (регистрационный номер № 122041100024-7).*

Для цитирования: Чернигова П.О., Синеговская Л.М., Паршина Л.Н., Стерхова И.В., Смирнов В.И. Координационные комплексы бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с *N*-стирилбензимидазолом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 157–165. DOI: 10.21285/achb.913. EDN: BNXJNF.

© Чернигова П.О., Синеговская Л.М., Паршина Л.Н., Стерхова И.В., Смирнов В.И., 2024

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) coordination complexes with *N*-styrylbenzimidazole

Polina O. Chernigova*✉, Lydia M. Sinegovskaya, Lydia N. Parshina**, Irina V. Sterkhova**, Vladimir I. Smirnov****

**Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation*
***A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. *The study considers metal complexes based on N-styrylbenzimidazole as compounds having significant pharmacological properties The work is aimed at examining the crystal structure and electronic structure of transition metal bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes (copper (II) (complex A) and cobalt (II) (complex B)) with N-styrylbenzimidazole using X-ray diffraction analysis and ultraviolet spectroscopy. The X-ray diffraction analysis was used to prove bipyramidal coordination in copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with N-styrylbenzimidazole. The atoms of copper (II) and cobalt (II) in the complexes exhibit an unusual for β-diketonate complexes distorted square-planar coordination, while the chelate cycles in* $M(hfacac)_2L$ *are characterized by anomalously large kink angles. Thus, for the copper (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complex, the kink angle of the O3···O4 interaction for the equatorially positioned ligand is 29.47°, while for the axially positioned ligand, the kink angle of the O1···O2 interaction is 19.13°. For the cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complex, these angles are 22.10 and 19.50°, respectively. Electron spectroscopy was used to examine the electronic structure of the specified complexes. The following types of electronic transitions were identified: π→π*-transitions primarily localized on ligands, as well as transitions caused by electron transfer from the p-orbital of the hetero nitrogen atom of the styrylbenzimidazole cycle to the d-orbital of metal ions, and n→π transition localized on the imidazole ring. For each of the complexes, d-d* transitions between the molecular orbitals of the corresponding metal ion were localized in the long wavelength part of the spectrum.*

Keywords: *metal complexes, N-styrylbenzimidazole, bis(hexafluoroacetylacetonate), X-ray diffraction analysis, ultraviolet spectroscopy*

Funding. *The work was carried out using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences with funding from the Ministry of Science and Education and the Russian Academy of Sciences (registration number no. 122041100024-7).*

For citation: Chernigova P.O., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Sterkhova I.V., Smirnov V.I. Copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) coordination complexes with *N*-styrylbenzimidazole. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):157-165. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.913. EDN: BNXJNF.

ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексы полифторированных *β*-дикетонатных лигандов вызывают повышенный интерес на протяжении нескольких десятилетий благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая растворимость в обычных органических растворителях, повышенная летучесть, устойчивость на воздухе и достаточно простые пути получения [1]. Значительный успех в области синтетической химии достигнут при изучении металлокомплексов с *N*-винилимидазолами и *N*-бензимидазолами, огромный биологический потенциал которых позволил получать на их основе новые лекарственные препараты [2–4]. Так, цинковый комплекс *N*-винилимидазола «Ацизол» оказался мощным противогипоксическим средством и является единственным в мире антидотом окиси углерода и других продуктов горения [5–7]. Комплекс *N*-винилимидазола с хлоридом кобальта «Кобазол» проявил себя как стимулятор кроветворения широкого спектра действия [7–9]. Помимо высокой фармакологической активности комплексы винилимидазола проявляют антимикробные, люминесцентные и магнитные свойства [10–13].

Бензимидазол также является востребованным лигандом, и его комплексы активно изучаются, например, как новые лекарственные препараты [14, 15] или как материалы для современных технологий [16, 17], винилбензимидазол сравнительно мало задействован в координации с металлами, а сведения о комплексах *N*-стирилимидазолов в литературе отсутствуют. Между тем *N*-стирилимидазолы можно рассматривать как структурные аналоги стильбенов, ярким представителем которых является ресвератрол. Эти соединения имеют внушительный перечень фармакологических свойств, в том числе таких, как кардиопротекторные, антибактериальные, антивирусные, противовоспалительные, антиоксидантные, противоопухолевые [18, 19]. Можно ожидать, что металлокомплексы на основе *N*-стирилимидазолов будут разнообразны по структуре, легкодоступны и станут обладать практически ценными (прежде всего фармакофорными) свойствами, обуслов-

ленными сочетанием имидазольных и стильбеновых структур, а также жизненно важных металлов.

Целью данного исследования является изучение молекулярного и электронного строения комплексов бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) и Co (II) с *N*-стирилбензимидазолом методами рентгеноструктурного анализа и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N-стирилбензимидазола. Все реактивы и растворители использовались без очистки. Фенилацетилен перед синтезом перегонялся. *N*-стирилбензимидазол синтезировался в соответствии с ранее опубликованными литературными данными с некоторыми изменениями [20] (рис. 1).

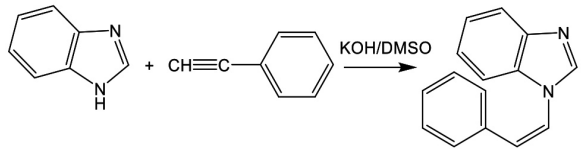


Рис. 1. Синтез *N*-стирилбензимидазола

Fig. 1. Synthesis of *N*-styrylbenzimidazole

Смесь 8,32 г (70 ммоль) бензимидазола, 14,40 г (140 ммоль) фенилацетилена, 3,92 г (70 ммоль) гидроксида калия и 80 мл диметилсульфоксида перемешивали в атмосфере N_2 при 90-93 °С в течение 6 ч. Часть диметилсульфоксида отгоняли в вакууме (~60 мл), остаток разбавляли 50 мл воды, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия. Эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Вязкая, быстро кристаллизующаяся жидкость (температура кипения 190–205 °С / 1 мм рт. ст.) была получена в количестве 5,10 г (выход 33%). Далее продукт очищали перекристаллизацией из этанола, температура плавления составила 113–115 °С.

Синтез комплексов A и B. К перемешиваемому раствору 0,30 ммоль гексафторацетилацетоната $[Cu(hfac)_2(H_2O)_2]$ или $[Co(hfac)_2(H_2O)_2]\times H_2O$ в ацетоне (2–3 мл) добавили *N*-стирилбензимидазол (66 мг, 0,70 ммоль). Полученный раствор отфильтровали и затем диэтиловый эфир (5 мл) нанесли слоями на фильтрат. Смесь выдержали при комнатной температуре в течение 12 ч. Кристаллы размером 1,2 мм собирали, промывали диэтиловым эфиром (1×2 мл) и сушили на воздухе. Температура плавления комплексов на столике с кобальтом составляла 213–214 °С, с медью – 170–172 °С. Результаты синтеза комплексов A и B приведены на рис. 2.

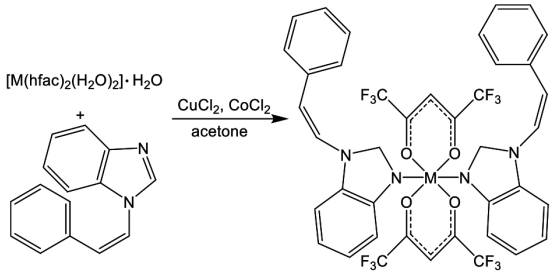


Рис. 2. Синтез комплексов *A* и *B*

Fig. 2. Synthesis of complexes *A* and *B*

Рентгеноструктурные данные собирались на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon 100 CMOS (Bruker, Германия) с излучением MoKα (α = 0,71073 Å) по методике сканирования φ и w. С использованием Olex2 [21] структура была решена с помощью программы ShelXS с использованием прямых методов и уточнена с помощью пакета XL [22] с минимизацией по методу наименьших квадратов. Данные корректировались с учетом эффектов поглощения с помощью многосканового метода (SADABS)[1]. Все неводородные атомы уточнялись анизотропно с помощью пакета SHELX [22]. Координаты атомов водорода рассчитывались из геометрических положений. Кристаллографические и экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Электронные спектры были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 35 (Perkin-Elmer, США) (MeCN, $c = 1\times10^{-4}–4\times10^{-3}$ моль×л$^{-1}$, d = 0,1–1,0 см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При образовании комплексов реализуется бипирамидальная координация. Строение комплексов показано на рис. 3. Атомы переходных металлов Cu (II) и Co (II) имеют несколько необычную для β-дикетонатных комплексов искаженную плоско-квадратную координацию.

В отличие от комплекса гексафторацетата меди с винилимидазолом [20] в образовании координационного квадрата в синтезированных комплексах *A* и *B* участвуют три атома кислорода двух гексафторацетонатных лигандов и атом азота *N*-стирилбензимидазола. Такое строение обуславливает искажение координационных узлов. Для комплекса *A* максимальное различие в длинах связей Cu-O и Cu-N составляет 0,274 Å, для комплекса *B* это значение равно 0,072 Å. Значения длин координационных связей и валентных углов приведены в табл. 2. Длины координационных связей Cu-N и Co-N находятся в обычных пределах, типичных для комплексов меди и кобальта. Необходимо отметить, что хелатные циклы в $M(hfacac)_2L$ имеют аномально большие углы перегиба. Так, для комплекса *A* угол перегиба по линии O3···O4 для экваториально расположенного лиганда составляет 29,47°, для аксиально расположенного лиганда – 19,13° по линии O1···O2. Для комплекса *B* углы перегиба равны 22,10 и 19,50° соответственно, в отличие от комплекса гексафторацетата меди с винилимидазолом (7,39°) [20, 23]. Если в β-дикетонатных комплексах гексафторацетонатные лиганды расположены экваториально, то в $M(hfacac)_2L$ один из них занимает экваториальное положение, другой аксиальное. Аналогичное расположение занимают два других *N*-стирилбензимидазол лиганда. Их пространственное положение в обоих комплексах – *A* и *B* – одинаковое. Угол между аксиальными лигандами и атомом металла составляет для меди 177,16(7)° и для кобальта 176,27(9)°. При этом положение экваториально расположенного *N*-стирилбензимидазол лиганда стабилизируется двумя водородными связями: для комплекса *A* – C40-H22···O2 (2,394 Å), C27-H26···O3 (2,343 Å), для комплекса *B* – C13-H11···O1 (2,445 Å), C1-H12···O2 (2,406 Å). Положение же аксиально расположенного лиганда стабилизируется водородными связями: для комплекса

[1]Bruker. SADABS: computer program. Madison: Bruker AXS Inc., 2001.

Таблица 1. Рентгеновские кристаллографические данные для комплексов *A* и *B*

Table 1. X-ray crystallographic data for complexes *A* and *B*

Соединение	$Cu(Vim)_2$ $(hfac)_2$ (*A*)	$Co(Vim)_2$ $(hfac)_2$ (*B*)
Номер в Кембриджской базе структурных данных	1031424	1031425
Брутто-формула	$C_{41}H_{26}CuF_{12}N_4O_4$	$C_{40}H_{26}CoF_{12}N_4O_4$
Вид кристалла	Зеленая призма	Бронзовая призма
Размер кристалла, мм	0,16×0,16×0,50	0,14×0,15×0,40
Температура, К	100	100
Излучение, λ / Å	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P1 21/c	P1 21
Молекулярная масса, г×моль$^{-1}$	665,90	661,28
Пределы измерений $\theta_{min}/\theta_{max}$	2,39/30,07	2,35/30,11
Параметры ячейки:		
a, Å	6,6363(4)	6,6803(11)
b, Å	19,3275(11)	18,996(3)
c, Å	9,5356(5)	9,7665(15)
β, град.	96,436(2)	95,121(6)
Объем ячейки, Å^3	1215,36(12)	1234,4(3)
Кол-во молекул в ячейке *Z*	2	2
Плотность кристалла $d_{расч.}$, г/см^3	1,832	1,779
Коэффициент поглощения, мм$^{-1}$	1,028	0,822
Диапазоны индексов Миллера	$-9 \le h \le 9$, $-27 \le k \le 27$, $-13 \le l \le 13$	$-9 \le h \le 9$, $-26 \le k \le 26$, $-13 \le l \le 13$
Число отражений:		
измеренных	37811	47429
независимых	3572	3634
Количество уточняемых параметров	187	187
Максимальное и минимальное поглощение	0,3960/0,6980	0,5890/0,8200
R-факторы для $I > 2\sigma(I)$, R_1/wR_2	0,0382/0,0907	0,0421/0,0951
R-факторы (по всем отражениям), R_1/wR_2	0,0601/0,1001	0,0729/0,1065
Сходимость F^2	1,060	1,054
Остаточная электронная плотность (ρ_{max}/ρ_{min}), е×Å^{-3}	0,363/-0,605	0,411/-0,297

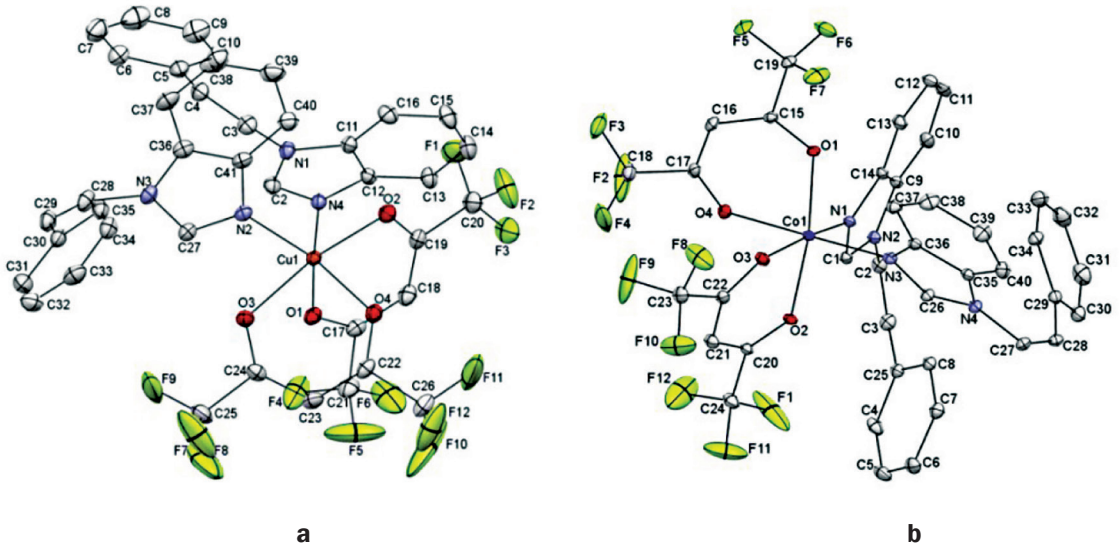


Рис. 3. Строение комплексов бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) (a) и Co (II) (b) с *N*-стирилбензимидазолом

Fig. 3. Structure of complexes of bis-hexafluoroacetylacetonates Cu (II) (a) and Co (II) (b) with *N*-styrylbenzimidazole

Таблица 2. Длины координационных связей (*d*) и углы (*ω*) в комплексах *A* и *B*

Table 2. Coordination bond lengths (*d*) and angles (*ω*) in complexes *A* and *B*

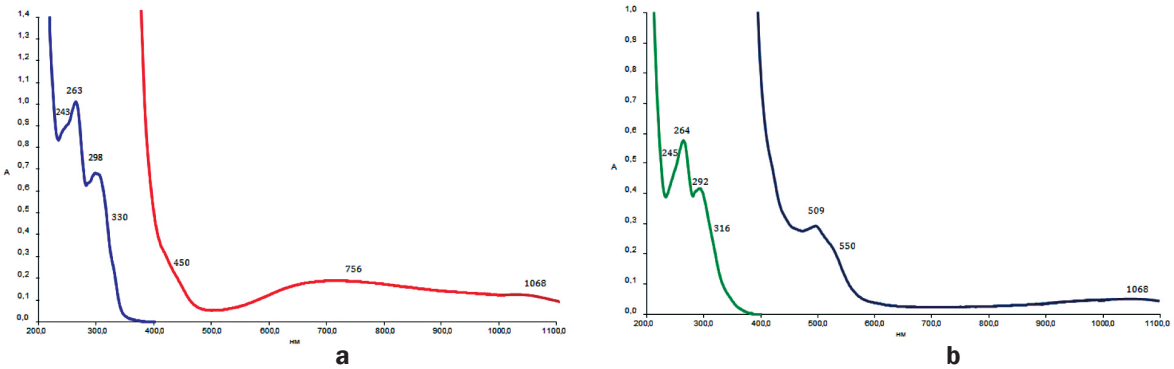
Комплекс $C_{41}H_{26}CuF_{12}N_4O_4$ (*A*)		Комплекс $C_{40}H_{26}CoF_{12}N_4O_4$ (*B*)	
d, Å	*ω*, град.	*d*, Å	*ω*, град.
2,011(2) Cu – O1	99,56(7) ∠ O2 – Cu – N2	2,051(2) Co – O1	171,45(8) ∠ O1 – Co – O2
2,217(2) Cu – O2	89,61(7) ∠ O2 – Cu – O4	2,062(2) Co – O2	176,27(9) ∠ O4 – Co – N3
2,295(2) Cu – O3	170,37(6) ∠ O2 – Cu – O3	2,118(3) Co – O4	172,45(9) ∠ O3 – Co – N1
2,020(1) Cu – O4	177,16(7) ∠ O1 – Cu – N4	2,123(2) Co – N1	85,85(8) ∠ O1 – Co – O4
1,989(2) Cu – N4	86,68(7) ∠ O3 – Cu – N2	2,106(2) Co – O3	86,59(8) ∠ O2 – Co – O4
2,021(2) Cu – N2	170,23(7) ∠ N2 – Cu – O4	2,098(3) Co – N3	95,08(9) ∠ O2 – Co – N3
	83,80(6) ∠ O3 – Cu – O4		92,24(9) ∠ O1 – Co – N3

A – C13-H11···F2 (2,853 Å), C H11···O2 (2,550 Å), для комплекса *B* – C37-H25···F7 (2,681 Å), C37-H11···O1 (2,641 Å). Следует отметить, что внутримолекулярные водородные связи C10-H3···N1 (2,607 Å) и C34-H17···N4 (2,603 Å) определяют также положения *N*-стирил заместителей относительно бензимидазольных фрагментов. Торсионные углы *N*-стирил заместителей в экваториально и аксиально расположенных лигандах в комплексе *A* составляют 155,9(3) и -147,8(3)°, в комплексе *B* же они равны -157,7(3) и 146,5(3)° соответственно.

Вопрос о координационной связи в комплексах бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) и Co (II) с *N*-стирилбензимидазолом рассматривали также с помощью анализа данных электронной спектроскопии. В электронных спектрах растворов комплексов гексафторацетилацетонатов металлов меди и кобальта с *N*-стирилбензимидазолом в ацетонитриле наблюдаются полосы поглощения в области 243–1068 нм (рис. 4, табл. 3). Для выделения длинноволновых полос использовались концентрации $3{,}2\times10^{-3}$ моль×л$^{-1}$ (комплекс Cu (*A*)) и $4{,}0\times10^{-3}$ моль×л$^{-1}$ (комплекс Co (*B*)), толщина кюветы 1 см.

В УФ-спектрах этих комплексов интенсивные полосы при 263–264 нм обусловлены π→π*-электронными переходами в лигандах, а в интервале 316–330 нм относятся к n→π*-переходу, локализованному в имидазольном кольце. При 298 нм и при 292 нм они связаны с переходами между молекулярными орбиталями, обусловленными переносом электрона (полосы переноса заряда) с p-орбитали гетероатома N3 имидазольного кольца на d-орбиталь ионов металлов меди или кобальта, при этом электронная плотность локализована в основном на лигандах (см. рис. 4) [24]. В УФ-спектрах комплекса ацетилацетоната Cu (II) первая полоса поглощения обусловлена переходами электрона с высшей занятой на низшую свободную молекулярную орбиталь и связана с переходами между π-орбиталями, локализованными в основном на лигандах.

В то же время высокоэнергетические переходы интерпретируются как ридберговские переходы.



a **b**

Рис. 4. Электронные спектры поглощения раствора в CH_3CN: a – комплекса *A* ($c = 1\times10^{-4}$–$3{,}2\times10^{-3}$ моль×л$^{-1}$); b – комплекса *B* ($c = 1\times10^{-4}$–4×10^{-3} моль×л$^{-1}$) (d = 0,1–1,0 см)

Fig. 4. Electronic absorption spectra of the solution in CH_3CN: a – *A* complex ($c = 1\times10^{-4}$–$3{,}2\times10^{-3}$ mol×l^{-1}); b – *B* complex ($c = 1\times10^{-4}$–4×10^{-3} mol×l^{-1}) (d = 0.1-1.0 cm)

Таблица 3. Максимумы поглощения (λ_{max}) и молярные коэффициенты экстинкции (*lgε*) комплексов *A* и *B*

Table 3. Absorption maxima (λ_{max}) and molar extinction coefficients (*lgε*) of complexes *A* and *B*

Состав	λ_{max}, нм, (*lgε*)						
$Cu(StyrilbenzIm)_2(hfac)_2$ $C_{41}H_{26}CuF_{12}N_4O_4$ (*A*)	пл. 243 (4,95)	263 (5,00)	298 (4,83)	пл. 330 (4,43)	пл. 450 (3,82)	756 (3,68)	пл. 1068 (0,90)
$Co(StyrilbenzIm)_2(hfac)_2$ $C_{40}H_{26}CoF_{12}N_4O_4$ (*B*)	пл. 245 (4,18)	264 (4,59)	292 (4,14)	пл. 316 (3,89)	509 (3,48)	пл. 550 (1,69)	пл. 1068 (0,90)

Согласно теории поля лигандов, расщепление d-электронных уровней центрального иона связано со снятием вырождения под воздействием окружающих его лигандов.

Изменение локального окружения иона переходного металла в растворе должно в той или иной мере отражаться на спектрах электронных переходов. Для комплексных соединений, содержащих металлы меди или кобальта, информативной является спектральная область, в которой лежат d→d*-переходы металла. В видимой области 400–1100 нм (см. табл. 3) полосы характеризуются относительно низкими значениями молярных коэффициентов экстинкции, обусловленными d→d*-переходами электронов для ионов переходных металлов с не полностью заполненными d-оболочками [25]. Слабая интенсивность этих переходов для ионов Cu^{2+}, Co^{2+} вызвана тем, что они являются запрещенными правилами отбора. Снятие запрета с d→d*-переходов в комплексах объясняют «частичным смешиванием» d- и p-орбиталей и переходом электрона с этих орбиталей на d-орбитали, что не запрещено, т.е. область поглощения 400–1100 нм связана с переходами электронов между d-орбиталями ионов Cu^{2+}, Co^{2+}. В комплексе *A* эти переходы представлены широкой полосой с максимумом поглощения при 756 нм и плечом при 450 и 1068 нм, а в комплексе *B* - при 509 нм и плечом при 550 и 1068 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для комплексов бис-гексафторацетилацетонатов меди и кобальта с *N*-стирилбензимидазолом реализуется бипирамидальная координация, а их структура имеет слегка искаженную плоско-квадратную координацию тремя атомами кислорода двух гексафторацетонатных лигандов.

В соответствии с электронным строением комплексов гексафторацетонатов меди и кобальта с *N*-стирилбензимидазолом характерны следующие типы электронных переходов: π→π*-переходы, локализованные в основном на лигандах, переходы, обусловленные переносом электрона с p-орбитали гетероатома азота стирилбензимидазольного цикла на d-орбиталь ионов металлов, n→π*-переход, локализованный в имидазольном кольце, и d–d* переход между молекулярными орбиталями ионов металлов меди и кобальта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mishra S., Daniele S. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nanomaterials // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115, no. 16. P. 8379–8448. DOI: 10.1021/cr400637c.

2. Castillo-Blum S.E., Barba-Behrens N. Coordination chemistry of some biologically active ligands // Coordination Chemistry Reviews. 2000. Vol. 196, no. 1. P. 3–30. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00153-8.

3. Renfrew A.K. Transition metal complexes with bioactive ligands: mechanisms for selective ligand release and applications for drug delivery // Metallomics. 2014. Vol. 6, no. 8. P. 1324–1335. DOI: 10.1039/C4MT00069B.

4. Crowder J.M., Han H., Wei Z., Dikarev E.V., Petrukhina M.A. Unsolvated homo- and heterometallic highly fluorinated b-diketonate complexes of copper (II) // Polyhedron. 2019. Vol. 157. P. 33–38. DOI: 10.1016/j.poly.2018.09.048.

5. Shakhmardanova S.A., Maximov M.L., Parshina L.N., Trofimov B.A., Tarasov V.V., Chubarev V.N., et al. Pharmacological correction of hypoxic conditions by complexes of zinc with *N*-alkenylimidazoles // BioNanoSci. 2017. Vol. 7. P. 338–339. DOI: 10.1007/s12668-016-0322-x.

6. Aliev G., Li Y., Chubarev V.N., Lebedeva S.A., Parshina L.N., Trofimov B.A., et al. Application of acyzol in the context of zinc deficiency and perspectives // International Journal of Molecular Sciences. 2019. Vol. 20, no. 9. P. 2104. DOI: 10.3390/ijms20092104.

7. Parshina L.N., Trofimov B.A. Metal complexes with *N*-alkenylimidazoles: synthesis, structures, and biological activity // Russian Chemical Bulletin. 2011. Vol. 60. P. 601–614. DOI: 10.1007/s11172-011-0096-9.

8. Пат. № 2157813, Российская Федерация, МПК C07F 15/06, A61K 31/4164, A61P 7/06, A61P 31/04, A61P 37/02. Средство, обладающее лейкопоэзстимулирующим, иммуномодулирующим и антибактериальным действием / Л.В. Байкалова, Е.С. Домнина, Б.А. Трофимов, С.И. Кулинич, С.И. Колесников, Е.В. Одареева. Заявл. 29.04.1998; опубл. 20.10.2000.

9. Parshina L.N., Grishchenko L.A., Khilko M.Ya., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Environmentally benign (Green) synthesis of Cobazole, an efficient erythropoiesis-stimulating agent // Doklady Chemistry. 2016. Vol. 471. P. 360–361. DOI: 10.1134/S001250081612003X.

10. Kalita R.M., Baruah R.S., Medhi C. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and antimicrobial properties of ruthenium complexes of vinyl imidazole and 4-ethylaminomethyl pyridine ligands // Asian Journal of Chemistry. 2021. Vol. 33, no. 4. P. 859–866. DOI: 10.14233/ajchem.2021.23099.

11. Dias R.M.P., de Oliveira G.P., Burtoloso A.C.B. One-pot synthesis of *b*-O-4 lignin models via the insertion of stable 2-diazo-1,3-dicarbonyls into O-H bonds // Organic & Biomolecular Chemistry. 2020. Vol. 18. P. 4815–4823. DOI: 10.1039/D0OB00800A.

12. Cruz-Navarro A., Hernandez-Romero D., Flores-Parra A., Rivera J.M., Castillo-Blum S.E., Colorado-Peralta R. Structural diversity and luminescent properties of coordination complexes obtained from trivalent lanthanide ions with the ligands: tris((1H-benzo[d]imidazole-2-y1)methy1) amine and 2,6-bis(1H-benzo[d]imidazole-2-y1)pyridine // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 427. P. 213587. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213587.

13. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J., Cano J., Brechin E.K. Magneto-structural correlations in a family of Re^{IV} Cu^{II} chains based on the hexachlororhenate (IV) metalloligand // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46. P. 16025–16033. DOI: 10.1039/C7DT02216F.

14. Ong Y.C., Roy S., Andrews P.C., Gasser G. Metal compounds against neglected tropical diseases // Chemical Reviews. 2019. Vol. 119, no. 2. P. 730–796. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00338.

15. Hernández-Romero D., Rosete-Luna S., López-Monteon A., Chávez-Piña A., Pérez-Hernández N., Marroquín-Flores J., et al. First-row transition metal compounds containing benzimidazole ligands: an overview of their anticancer and antitumor activity // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 439. P. 213930. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213930.

16. Anbu S., Paul A., Surendranath K., Solaiman N.S., Pombeiro A.J.L. A benzimidazole-based new fluorogenic differential/sequential chemosensor for Cu^{2+}, Zn^{2+}, CN-, $P_2O_7^{4-}$, DNA, its live-cell imaging and pyrosequencing applications // Sensors and Actuators: B. Chemical. 2021. Vol. 337. P. 129785. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129785.

17. Gökçen M., Orhan E., Taran S. Synthesis and characterization of novel benzimidazole cobalt and copper complexes and applying in Au/PVA/n-Si diode // Physica B: Condensed Matter. 2020. Vol. 589. P. 412217. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412217.

18. Likhtenshtein G.I. Stilbenes. Applications in chemistry, life sciences and materials science. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 360 p.

19. Keylor M.H., Matsuura B.S., Stephenson C.R.J. Chemistry and biology of resveratrol-derived natural products // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115, no. 17. P. 8976–9027. DOI: 10.1021/cr500689b.

20. Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. Copper(II), cobalt(II), manganese(II) and nickel(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with *N*-vinylimidazole // Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30, no. 2. P. 246–248. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.040.

21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // Journal of Applied Crystallography. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography. 2008. Vol. 64, no. 1. P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.

23. Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Фомин Э.С., Оглезнева И.М., Парыгина Г.К., Бауск Н.В. [и др.]. Рентгеноспектральное изучение электронной структуры ацетилацетоната меди(II) // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. N 5. С. 844–851. EDN: PBMCEP.

24. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. с англ.; под ред. А.Ю. Цивадзе. В 2 ч. М.: Мир, 1987. Ч. 1. 493 с.

25. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений / отв. ред. И.Б. Барановский. М.: Наука, 1987. 347 с.

REFERENCES

1. Mishra S., Daniele S. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2015;115(16):8379-8448. DOI: 10.1021/cr400637c.

2. Castillo-Blum S.E., Barba-Behrens N. Coordination chemistry of some biologically active ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;196(1):3-30. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00153-8.

3. Renfrew A.K. Transition metal complexes with bioactive ligands: mechanisms for selective ligand release and applications for drug delivery. *Metallomics*. 2014;6(8):1324-1335. DOI: 10.1039/C4MT00069B.

4. Crowder J.M., Han H., Wei Z., Dikarev E.V., Petrukhina M.A. Unsolvated homo- and heterometallic highly fluorinated b-diketonate complexes of copper (II). *Polyhedron*. 2019;157:33-38. DOI: 10.1016/j.poly.2018.09.048.

5. Shakhmardanova S.A., Maximov M.L., Parshina L.N., Trofimov B.A., Tarasov V.V., Chubarev V.N., et al. Pharmacological correction of hypoxic conditions by complexes of zinc with *N*-alkenylimidazoles. *BioNanoSci*. 2017;7:338-339. DOI: 10.1007/s12668-016-0322-x.

6. Aliev G., Li Y., Chubarev V.N., Lebedeva S.A., Parshina L.N., Trofimov B.A., et al. Application of acyzol in the context of zinc deficiency and perspectives. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(9):2104. DOI: 10.3390/ijms20092104.

7. Parshina L.N., Trofimov B.A. Metal complexes with *N*-alkenylimidazoles: synthesis, structures, and biological activity. *Russian Chemical Bulletin*. 2011;60:601-614. DOI: 10.1007/s11172-011-0096-9.

8. Bajkalova L.V., Domnina E.C., Trofimov B.A., Kulinich S.I., Kolesnikov S.I., Odareeva E.V. *Agent showing leukopoiesis stimulating, immunomodulating and antibacterial effect*. Patent RF, no. 2157813; 2000. (In Russian).

9. Parshina L.N., Grishchenko L.A., Khilko M.Ya., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Environmentally benign (Green) synthesis of Cobazole, an efficient erythropoiesis-stimulating agent. *Doklady Chemistry*. 2016;471:360-361. DOI: 10.1134/S001250081612003X.

10. Kalita R.M., Baruah R.S., Medhi C. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and antimicrobial properties of ruthenium complexes of vinyl imidazole and 4-ethylaminomethyl pyridine ligands. *Asian Journal of Chemistry*. 2021;33(4):859-866. DOI: 10.14233/ajchem.2021.23099.

11. Dias R.M.P., de Oliveira G.P., Burtoloso A.C.B. One-pot synthesis of *b*-O-4 lignin models via the insertion of stable 2-diazo-1,3-dicarbonyls into O-H bonds. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020;18:4815-4823. DOI: 10.1039/D0OB00800A.

12. Cruz-Navarro A., Hernandez-Romero D., Flores-Parra A., Rivera J.M., Castillo-Blum S.E., Colorado-Peralta R. Structural diversity and luminescent properties of coordination complexes obtained from trivalent lanthanide ions with the ligands: tris((1H-benzo[d]imidazole-2-y1)methy1) amine and 2,6-bis(1H-benzo[d]imidazole-2-y1)pyridine. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;427:213587. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213587.

13. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J., Cano J., Brechin E.K. Magneto-structural correlations in a family of Re^{IV} Cu^{II} chains based on the hexachlororhenate (IV) metalloligand. *Dalton Transactions*. 2017;46:16025-16033. DOI: 10.1039/C7DT02216F.

14. Ong Y.C., Roy S., Andrews P.C., Gasser G. Metal compounds against neglected tropical diseases. *Chemical Reviews*. 2019;119(2):730-796. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00338.

15. Hernández-Romero D., Rosete-Luna S., López-Monteon A., Chávez-Piña A., Pérez-Hernández N., Marroquín-Flores J., et al. First-row transition metal compounds containing benzimidazole ligands: an overview of their anticancer and antitumor activity. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;439:213930. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213930.

16. Anbu S., Paul A., Surendranath K., Solaiman N.S., Pombeiro A.J.L. A benzimidazole-based new fluorogenic differential/sequential chemosensor for Cu^{2+}, Zn^{2+}, CN-, $P_2O_7^{4-}$, DNA, its live-cell imaging and pyrosequencing applications. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2021;337:129785. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129785.

17. Gökçen M., Orhan E., Taran S. Synthesis and characterization of novel benzimidazole cobalt and copper complexes and applying in Au/PVA/n-Si diode. *Physica B: Condensed Matter*. 2020;589:412217. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412217.

18. Likhtenshtein G.I. *Stilbenes. Applications in chemistry, life sciences and materials science*. Weinheim: Wiley-VCH; 2009, 360 p.

19. Keylor M.H., Matsuura B.S., Stephenson C.R.J. Chemistry and biology of resveratrol-derived natural products. *Chemical Reviews*. 2015;115(17):8976-9027. DOI: 10.1021/cr500689b.

20. Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. Copper(II), cobalt(II), manganese(II) and nickel(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with *N*-vinylimidazole. *Mendeleev Communications*. 2020;30(2):246-248. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.040.

21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*. 2009;42:339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography*. 2008;64(1):112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.

23. Mazalov L.N., Trubina S.V., Fomin E.S., Oglezneva I.M., Parygina G.K., Bausk N.V., et al. X-ray study of the electronic structure of copper(II) acetylacetonate. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2004;45(5):844-851. (In Russian). EDN: PBMCEP.

24. Lever A.B.P. Electron spectroscopy of inorganic; 1987, 493 p. (Russ. ed.: *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedinenii*. Moscow: Mir; 1987, part 1, 493 p.).

25. Nefedov V.I., Vovna V.I. *Electronic structure of chemical compounds*. Moscow: Nauka; 1987, 347 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чернигова Полина Олеговна,
магистрант,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ polina.tchernigova@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0003-4900-6489

Синеговская Лидия Михайловна,
д.х.н., профессор, ведущий инженер,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
lida@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-2631-4724

Паршина Лидия Никифоровна,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
parshina@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-5516-6214

Стерхова Ирина Владимировна,
д.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
irina_sterkhova@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0001-9660-915X

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Polina O. Chernigova,
Master Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ polina.tchernigova@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0003-4900-6489

Lydia M. Sinegovskaya,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Lead Engineer,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
lida@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-2631-4724

Lydia N. Parshina,
Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
parshina@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-5516-6214

Irina V. Sterkhova,
Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
irina_sterkhova@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0001-9660-915X

Смирнов Владимир Ильич,
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
smirnov@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-2697-3375

Vladimir I. Smirnov,
Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
smirnov@irioch.irk.ru
https://orcid.org/0000-0002-2697-3375

Вклад авторов

П.О. Чернигова – разработка концепции исследования, проведение экспериментов, обобщение полученных данных.
Л.М. Синеговская – описание результатов электронной спектроскопии.
Л.Н. Паршина – синтез комплексов, описание эксперимента.
И.В. Стерхова – проведение рентгеноструктурных исследований.
В.И. Смирнов – анализ полученных данных, написание текста статьи.

Contribution of the authors

Polina O. Chernigova – research concept development, conducting experiments, generalization the data obtained.
Lydia M. Sinegovskaya – description of electron spectroscopy data.
Lydia N. Parshina – synthesis of complexes, experiment description.
Irina V. Sterkhova – X-ray diffraction.
Vladimir I. Smirnov – data analyzing, preparing the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.09.2023.
Одобрена после рецензирования 25.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 15.09.2023.
Approved after reviewing 25.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 544.2:546.786
EDN: YBFJXA
DOI: 10.21285/achb.910

Получение и импедансная спектроскопия цезий(рубидий)-содержащих тройных вольфраматов

С.Г. Доржиева✉, Ж.Г. Базарова

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. *Цель работы состояла в направленном синтезе новых фаз вольфраматов одно-, трех- и четрехвалентных металлов и определении их кристаллографических, термических и электрофизических свойств. Методом твердофазных реакций в диапазоне температур 400–750 °С были получены вольфраматные фазы составов* $MRA_{0,5}(WO_4)_3$ *(M – одно-, R – трех-, A – четырехзарядные элементы). Определены их кристаллографические и термические характеристики. Синтезированные тройные вольфраматы, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии, исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено увеличение температур плавления соединений при возрастании ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду* $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ *(R = Al, Cr, Ga, Fe, In). Такая же корреляция наблюдается при переходе от рубидиевых производных к цезиевым. Проведено сравнение термической стабильности тройных вольфраматов титанового и гафниевого рядов. Температуры плавления* $RbRTi_{0,5}(WO_4)_3$ *примерно на 20 °С выше, чем у гафниевых аналогов. Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические характеристики* $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ *(R = Fe, Cr) представителей семейства тройных вольфраматов. Температурно-частотные зависимости проводимости тройных вольфраматов при различных частотах 1 Гц – 1 мГц, измеренные в режиме нагрева и охлаждения, характеризуются небольшим температурным гистерезисом и достигают величин* 10^{-2}–10^{-3} *См/см в высокотемпературной области при энергии активации, равной 0,4–0,5 Эв. Характер частотных спектров импеданса, измеренных в диапазоне 1 Гц – 1 мГц при различных температурах, подтверждает наличие ионопроводящих свойств образца и позволяет рассматривать полученные фазы как перспективные твердые электролиты.*

Ключевые слова: *вольфраматы, дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ*

Благодарности. *В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.*

Финансирование. *Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (№ 0273-2021-0008).*

Для цитирования: Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. Получение и импедансная спектроскопия цезий(рубидий)-содержащих тройных вольфраматов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 166–172. DOI: 10.21285/achb.910. EDN: YBFJXA.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Ternary cesium(rubidium) tungstates: production and impedance spectroscopy

Sesegma G. Dorzhieva✉, Jibzema G. Bazarova

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. *The work is aimed at the directed synthesis of new phases of tungstates containing mono-, tri-, and tetravalent metals, as well as the determination of their crystallographic, thermal, and electrophysical properties.*

© Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., 2024

The study used the method of solid-phase synthesis to obtain tungstate phases with composition $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (M – singly, R – triply-, and A – tetra-charged elements) within the temperature range of 400–750 °C. Their crystallographic and thermal characteristics were determined. The synthesized ternary tungstates crystallizing in a hexagonal system were studied using differential scanning calorimetry. The technique revealed an increase in the melting temperatures of compounds with increasing ionic radius of the trivalent cation in the series $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Fe, In). The same correlation is observed when switching from rubidium to cesium derivatives. The thermal stability of ternary titanium and hafnium tungstates was compared. The melting temperatures of $RbRTi_{0.5}(WO_4)_3$ are about 20 °C higher than those of their hafnium counterparts. The dielectric characteristics of $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr) belonging to the ternary tungstate family were analyzed via impedance spectroscopy. The temperature and frequency dependences of the conductivity of ternary tungstates at different frequencies (1 Hz – 1 mHz), measured in heating and cooling modes, are characterized by a slight temperature hysteresis, reaching 10^{-2}–10^{-3} S/cm in the high-temperature region at activation energy values of 0.4–0.5 eV. The impedance frequency spectra measured within the range of 1 Hz – 1 mHz at different temperatures confirm the ion-conducting properties of the sample, which allows the obtained phases to be considered promising solid electrolytes.

Keywords: *tungstates, differential scanning calorimetry, impedance spectroscopy, X-ray diffraction analysis*

Acknowledgements. *The equipment of the Center for Collective Use of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences was used in the work.*

Funding. *The work was carried out within the framework of the state task of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273-2021-0008).*

For citation: Dorzhieva S.G., Bazarova J.G. Ternary cesium(rubidium) tungstates: production and impedance spectroscopy. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):166-172. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.910. EDN: YBFJXA.

ВВЕДЕНИЕ

Сложнооксидные соединения вольфрама и молибдена вследствие термической устойчивости и высокой электропроводности становятся важными материалами в различных областях применения, в том числе при изготовлении оптических устройств, твердотельных батарей, датчиков и т.д. [1–17]. Вольфраматные системы одно-, трех- и четырехвалентных металлов значительно сложнее подобных молибдатных систем [18–20], так как в них чаще наблюдается частичное нарушение квазибинарности в субсолидусной области, некоторые простые вольфраматы не существуют либо являются термодинамически стабильными при температурах, превышающих 1000 °C. Данные факты ограничивают возможности использования классического подхода к поиску новых соединений, основанного на проведении физико-химического анализа соответствующих систем. В связи с этим в ходе проведенного исследования применялся упрощенный метод поиска, позволяющий осуществлять направленный синтез прогнозируемых фаз.

Целью данной работы являлся направленный синтез новых фаз вольфраматов одно-, трех- и четырехвалентных металлов, а также определение их кристаллографических, термических и диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных вольфраматов цезия и рубидия проводили методом твердофазных реакций в температурном интервале 450–670 °C с использованием WO_3 (х.ч.) и соответствующих карбонатов одновалентных металлов с массовой долей вещества 99 %. В качестве реагентов для получения тройных вольфраматов использовали предварительно синтезированные Cs_2WO_4 и Rb_2WO_4, соответствующие оксиды и нитраты трех- и четырехвалентных элементов: Cr_2O_3, Ga_2O_3, TiO_2, HfO_2, CeO_2, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, вольфраматы алюминия и индия. Ступенчатый отжиг стехиометрического количества соответствующих реагентов с гомогенизацией смеси через каждые 50 °C проводили в течение 200–300 ч. Конечная температура синтеза вольфраматов составила 750 °C.

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) (CuK_α-излучение, шаг сканирования 0,01–0,02°) с программным пакетом Eva. Для определения параметров элементарной ячейки использовали массивы экспериментальных данных, собранных в интервале углов 2θ:8–100°. Вычисление кристаллографических характеристик выполняли с помощью пакета программ TOPAS 4.2.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Съемка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Электрофизические измерения проводились методом импедансной спектроскопии на LCR-анализаторе Z-1500J («Элинс», Россия). Предварительно порошковые образцы тройных вольфраматов были спрессованы в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 10 МПа и отожжены при 723 К в течение 5 ч. Перед проведением измерений на поверхность таблетки путем обжига платиновой пасты были нанесены электроды. Температурные и частотные зависимости диэлектрических параметров керамических образцов проанализированы в интервале температур 300–1000 К и частотного диапазона 1 Гц – 1 мГц в режимах нагрева и охлаждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом твердофазного синтеза из соответствующих вольфраматов одновалентных металлов, оксидов и нитратов трех- и четырехвалентных металлов в интервале температур 400–750 °C было получено

более 10 новых поликристаллических фаз вольфраматов $MRTi_{0,5}(WO_4)_3$ (M = Cs, Rb; R = Al, Cr, Ga, Fe, In), $MRHf_{0,5}(WO_4)_3$ (M = Cs, Rb; R =Fe, Cr), $RbRCe_{0,5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr, In), образующих изоструктурный ряд (гексагональная сингония, пр. гр. *P*6*cc*). По данным рентгенофазового анализа на дифрактограммах отсутствуют линии исходных соединений, двойных вольфраматов и поливольфраматов. Также была исследована возможность получения тройных вольфраматов $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ (R = Al, In) из двойного вольфрамата $Cs_2Ti(WO_4)_3$, в свою очередь, полученного по методике, описанной И.С. Батуевой[1], и вольфраматов алюминия и индия. В результате были получены тройные вольфраматы с аналогичными дифрактограммами. Кристаллографические данные, выделенные на основе индицирования рентгенограмм, и термические характеристики некоторых полученных фаз проиллюстрированы в таблице и на рис. 1. Близость экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм (рис. 2) свидетельствует о чистоте полученных поликристаллических препаратов.

Кристаллографические и термические характеристики некоторых тройных вольфраматов состава $MRA_{0,5}(WO_4)_3$

Crystallographic and thermal characteristics of some ternary tungstates with the composition $MRA_{0.5}(WO_4)_3$

Соединение	Кристаллографические характеристики			$T_{пл.}$, °C
	a, Å	*c*, Å	*V*, Å³	
$RbCrHf_{0,5}(WO_4)_3$	7,4043(5)	7,6188(7)	361,73(6)	1078
$RbFeHf_{0,5}(WO_4)_3$	7,4153(4)	7,6024(4)	362,02(4)	993
$RbGaTi_{0,5}(WO_4)_3$	7,3467(7)	7,6044(8)	355,45(8)	1033
$CsGaTi_{0,5}(WO_4)_3$	7,3658(7)	7,6668(5)	360,23(7)	1044
$CsInTi_{0,5}(WO_4)_3$	7,3387(3)	7,7433(7)	361,92(5)	1047

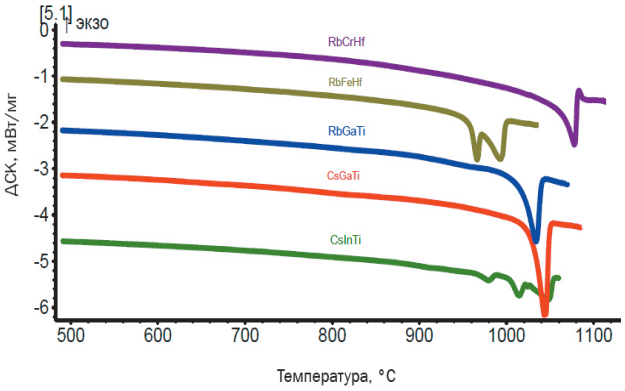


Рис. 1. Фрагменты кривых дифференциальной сканирующей калориметрии $MRTi_{0.5}(WO_4)_3$ в режиме нагрева

Fig. 1. Fragments of the differential scanning calorimetry curves of $MRTi_{0.5}(WO_4)_3$ in the heating mode

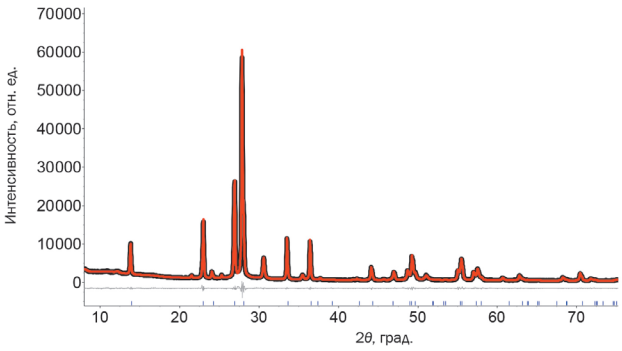


Рис. 2. Фрагмент измеренной (черная), вычисленной (красная) и разностной (серая линия) дифрактограмм $CsInTi_{0,5}(WO_4)_3$

Fig. 2. Fragment of the measured (black line), calculated (red line), and difference (grey line) diffraction patterns of $CsInTi_{0.5}(WO_4)_3$

Данные, приведенные на рис. 3, 4, позволяют сравнить термическую стабильность тройных вольфраматов титанового и гафниевого рядов. Как видно, в случае $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ фиксируется увеличение температуры плавления $T_{пл.}$ при возрастании ионного радиуса R^{3+}. Такая же корреляция наблюдается при переходе от рубидиевых производных к цезиевым.

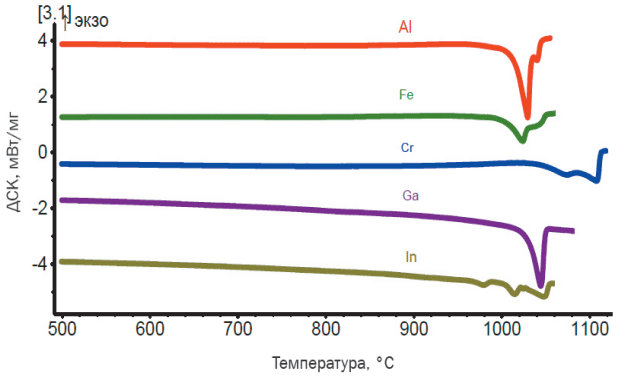


Рис. 3. Фрагменты кривых дифференциальной сканирующей калориметрии цезийсодержащих титановых вольфраматов $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Fe, In)

Fig. 3. Fragments of the differential scanning calorimetry curves of cesium-containing titanium tungstates $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Fe, In)

В титановых и гафниевых рядах температуры плавления образцов уменьшаются от вольфраматов хрома к вольфраматам железа. Температуры плавления $RbRTi_{0,5}(WO_4)_3$ примерно на 20 °C выше, чем у гафниевых аналогов.

Изучены электрофизические свойства $CsRTi_{0,5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr) представителей семейства тройных вольфраматов $MRA_{0,5}(WO_4)_3$ (M – одно-, R – трех-, A – четырехзарядные элементы).

[1]Батуева И.С. Синтез и свойства новых двойных вольфраматов в системах Me_2WO_4-MO_2-WO_3 (Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf): автореф. дис. ... к.х.н.: 02.00.01. Иркутск, 2005. 24 с.

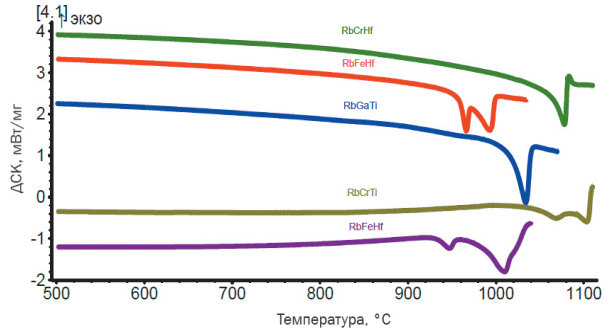


Рис. 4. Сравнение кривых дифференциальной сканирующей калориметрии титановых и гафниевых вольфраматов $RbRA_{0,5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr; A = Ti, Hf)

Fig. 4. Comparison of differential scanning calorimetry curves of titanium and hafnium tungstates $RbRA_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr; A = Ti, Hf)

Температурные зависимости проводимости $CsCrTi_{0,5}(WO_4)_3$ и $CsFeTi_{0,5}(WO_4)_3$ в формате Аррениуса представлены на рис. 5, *a* и *b* соответственно. При низких температурах проводимость незначительно зависит от частоты. Графики проводимости $\sigma(T)$ в режимах нагрева и охлаждения на разных частотах (1 Гц – 1 мГц) характеризуются небольшим температурным гистерезисом. Установлено, что при высоких температурах проводимость существенно не зависит от частоты и ее значения достигают величин 10^{-2}–10^{-3} См/см при энергии активации E_a, равной 0,4–0,5 Эв, что позволяет рассматривать эти фазы как перспективные твердые электролиты.

Графики частотных зависимостей $CsFeTi_{0,5}(WO_4)_3$, измеренные в диапазоне 1 Гц – 1 мГц при различных температурах, характеризуются наличием несформированных дуг, область которых уменьшается с увеличением температуры (рис. 6). Экспериментальные спектры импеданса подтверждают наличие ионопроводящих свойств образца, что уже было отмечено ранее в работах [6–9].

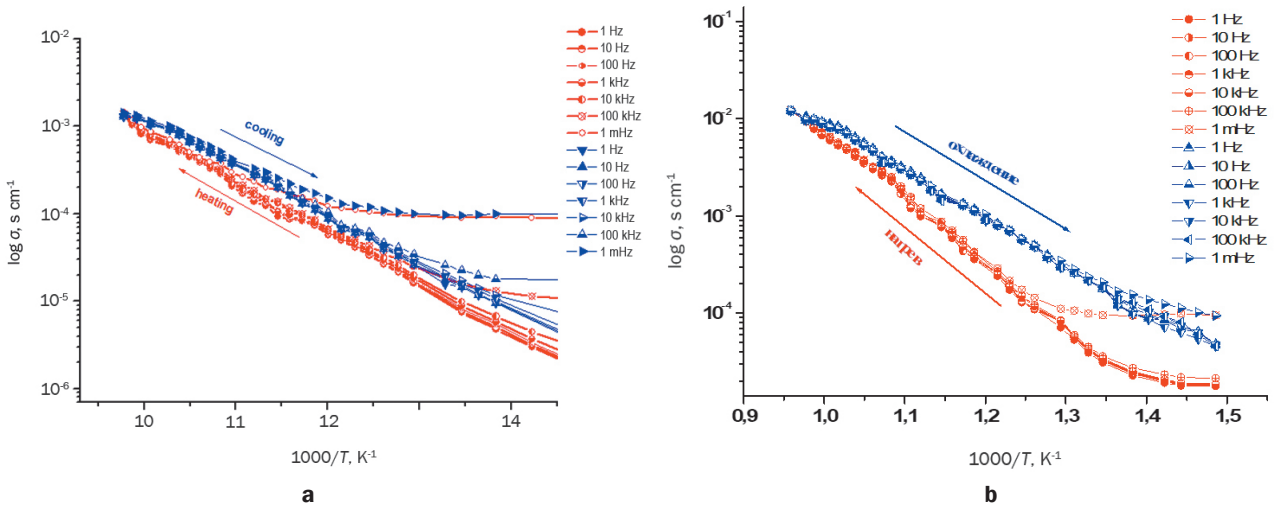


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости проводимости тройных вольфраматов $CsCrTi_{0,5}(WO_4)_3$ (a) и $CsFeTi_{0,5}(WO_4)_3$ (b) при различных частотах 1 Гц – 1 мГц в режиме нагрев – охлаждение

Fig. 5. Temperature-frequency dependences of the conductivity of $CsCrTi_{0.5}(WO_4)_3$ (a) and $CsFeTi_{0.5}(WO_4)_3$ (b) ternary tungstates at different frequencies of 1 Hz – 1 mHz in the heating – cooling mode

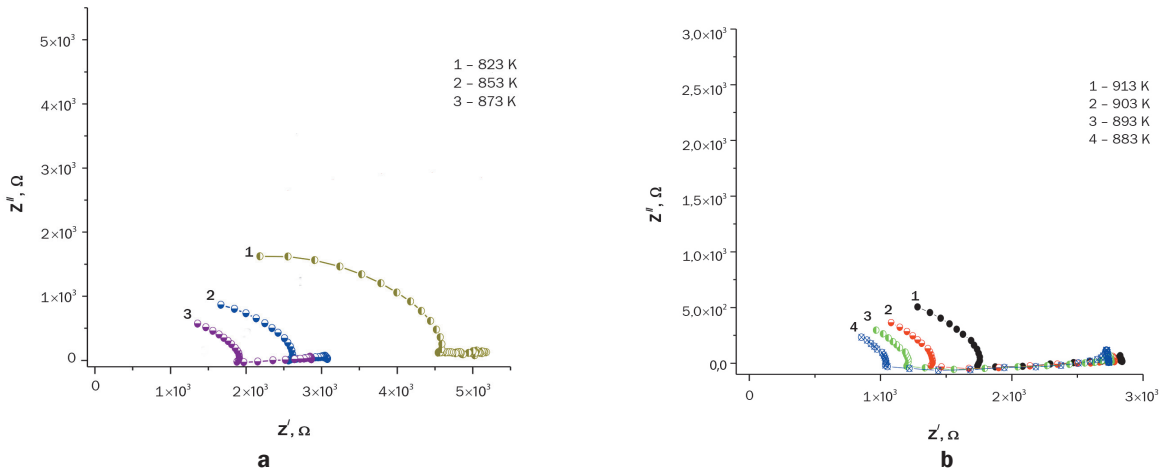


Рис. 6. Спектры импеданса $CsFeTi_{0,5}(WO_4)_3$ при различных температурах в диапазонах 823–873 К (a) и 883–913 К (b)

Fig. 6. Impedance spectra of $CsFeTi_{0.5}(WO_4)_3$ at different temperatures in the ranges of 823–873 K (a) and 883–913 K (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования методом твердофазного синтеза получены вольфраматные фазы составов $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (*M* – одно-, *R* – трех, *A* – четырехзарядные элементы). Определены оптимальные условия синтеза и температурной стабильности, кристаллографические характеристики синтезированных соединений. Выявлены корреляции термических свойств в зависимости от состава исследуемых фаз. Электрофизические свойства керамических ваз, измеренные методом импедансной спектроскопии и представленные в виде графиков Аррениуса и годографов импеданса, показали высокую термоактивированную проводимость, достигающую значений порядка 10^{-2} См/см, сопоставимых со значениями, характерными для соединений с ионопроводящими свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lee K.H., Chae K.-W., Cheon C.I., Kim J.S. Photoluminescence and structural characteristics of double tungstates $A(M_{1-X}Pr_X)W_2O_8$ (A = Li, Cs, M = Al, Sc, La) // Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30, no. 2. P. 243–247. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.048.

2. Yu Y., Wu S., Zhu X., Zhang X., Yu H., Qiu H., et al. Crystal growth, structure, optical properties and laser performance of new tungstate $Yb:Na_2La_4(WO_4)_7$ crystals // Optical Materials. 2021. Vol. 111. P. 110653. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110653.

3. Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Shendrik R.Yu., Tushinova Yu.L., Bazarova Ts.T., Sofich D.O., et al. Synthesis and luminescent properties of new double $Ln_2Zr(WO_4)_5$ (Ln = Tb, Dy) tungstates // Chimica Techno Acta. 2022. Vol. 9, no. 2. P. 20229205. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.2.05.

4. Dorzhieva S.G., Bazarova J.G., Bazarov B.G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $Rb_5M_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$ (M – Ag, Na) phases // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2021. Vol. 42. P. 824–830. DOI: 10.1007/s11669-021-00927-4.

5. Цыретарова С.Ю., Еремина Н.С., Кожевникова Н.М., Мокроусов Г.М. Синтез люминофоров красного свечения на основе боросиликатного стекла и фаз переменного состава $NaMgSc_{0.5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3$: Eu^{3+} и $Na_{0.5}Mg_{0.5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3$: Eu^{3+} со структурой NASICON // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. N 12. С. 1374–1379. DOI: 10.7868/S0002337X15120143. EDN: UJHQLB.

6. Dhiaf M., Megdiche Borchani S., Gargouri M., Guidara K., Megdiche M. Temperature-dependent impedance spectroscopy of monovalent double tungstate oxide // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 767. P. 763–774. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.128.

7. Hota S.S., Panda D., Choudhary R.N.P. Studies of structural, dielectric, and electrical properties of polycrystalline barium bismuth tungstate for thermistor application // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 153. P. 110785. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110785.

8. Buzlukov A.L., Fedorov D.S., Serdtsev A.V., Kotova I.Yu., Tyutyunnik A.P., Korona D.V. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2022. Vol. 134. P. 42–50. DOI: 10.1134/S1063776122010071.

9. Serdtsev A., Kotova I., Medvedeva N. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de)intercalation in NASICON $NaMR(MoO_4)_3$ (M = Mg, Ni; R = Cr, Fe) // Ionics. 2021. Vol. 27. P. 3383–3392. DOI: 10.1007/s11581-021-04133-7.

10. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., et al. Syntheses, structures and characterizations of $Rb_3Na(MO_4)_2$ (M = Mo, W) crystals // Solid State Sciences. 2014. Vol. 33. P. 32–37. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011.

11. Доржиева С.Г., Софич Д.О., Базаров Б.Г., Шендрик Р.Ю., Базарова Ж.Г. Оптические свойства молибдатов с комбинацией редкоземельных элементов // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. N 1. С. 57–62. DOI: 10.31857/S0002337X21010048. EDN: UGRZBV.

12. Кожевникова Н.М. Синтез ап-конверсионного люминофора в системе $K_2MoO4–BaMoO_4–Lu_2(MoO_4)_3$, легированного эрбием // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. N 2. С. 181–188. DOI: 10.31857/S0002337X21010097. EDN: KMPXTG.

13. Zouaoui M., Jendoubi I., Zid M.F., Bourguiba N.F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$ // Journal of Solid State Chemistry. 2021. Vol. 300. P. 122221. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122221.

14. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, where M = Mn, Co, and Ni // Materials Letters. 2022. Vol. 316. P. 132039. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132039.

15. Jansi Rani B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., A.G. Al-Sehemi, et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 56, pt. A. P. 105945. DOI: 10.1016/j.est.2022.105945.

16. Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю., Гадиров Р.М. Люминесцентные свойства твердых растворов $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.5$), легированных ионами Eu^{3+} // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. N 5. С. 482–487. DOI: 10.7868/S0002337X18050081. EDN: XNRPZZ.

17. Yang Y., Li F., Lu Y., Du Y., Wang L., Chen S., et al. $CaGdSbWO_8:Sm^{3+}$: a deep-red tungstate phosphor with excellent thermal stability for horticultural and white lighting applications // Journal of Luminescence. 2022. Vol. 251. P. 119234. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119234.

18. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Федоров К.Н. [и др.]. Фазообразование в системе $K_2MoO4–Lu_2(MoO_4)_3–Hf(MoO_4)_2$. Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $K_5LuHf(MoO_4)_6$ // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. N 5. С. 815–818. EDN: IASCEH.

19. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Тушинова Ю.Л. [и др.]. Фазообразование в системе $Rb_2MoO_4–Er_2(MoO_4)_3–Hf(MoO_4)_2$. Кристаллическая структура нового тройного молибдата $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$ // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. N 5. С. 866–870. EDN: HTICAN.

20. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., & Bazarova Zh.G. Subsolidus phase equilibrium in Cs_2MoO_4-$Al_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ system and crystal structure of new ternary molybdate $CsAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 55. P. 209–214. DOI: 10.1134/S0036023610020129.

REFERENCES

1. Lee K.H., Chae K.-W., Cheon C.I., Kim J.S. Photoluminescence and structural characteristics of double tungstates $A(M_{1-X}Pr_X)W_2O_8$ (A = Li, Cs, M = Al, Sc, La). *Journal of the European Ceramic Society*. 2010;30(2):243-247. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.048.

2. Yu Y., Wu S., Zhu X., Zhang X., Yu H., Qiu H., et al. Crystal growth, structure, optical properties and laser performance of new tungstate Yb:$Na_2La_4(WO_4)_7$ crystals. *Optical Materials*. 2021;111:110653. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110653.

3. Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Shendrik R.Yu., Tushinova Yu.L., Bazarova Ts.T., Sofich D.O., et al. Synthesis and luminescent properties of new double $Ln_2Zr(WO_4)_5$ (Ln = Tb, Dy) tungstates. *Chimica Techno Acta*. 2022;9(2):20229205. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.2.05.

4. Dorzhieva S.G., Bazarova J.G., Bazarov B.G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $Rb_5M_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$ (M – Ag, Na) phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42:824-830. DOI: 10.1007/s11669-021-00927-4.

5. Tsyretarova S.Yu., Kozhevnikova N.M., Eremina N.S., Mokrousov G.M. Synthesis of red phosphors based on borosilicate glass and $NaMgSc_{0.5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3$:$Eu^{3+}$ and $Na_{0.5}Mg_{0.5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3$:$Eu^{3+}$ NASICON phases of variable composition. *Neorganicheskie materialy*. 2015;51(12):1374-1379. (In Russian). DOI: 10.7868/S0002337X15120143. EDN: UJHQLB.

6. Dhiaf M., Megdiche Borchani S., Gargouri M., Guidara K., Megdiche M. Temperature-dependent impedance spectroscopy of monovalent double tungstate oxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;767:763-774. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.128.

7. Hota S.S., Panda D., Choudhary R.N.P. Studies of structural, dielectric, and electrical properties of polycrystalline barium bismuth tungstate for thermistor application. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;153:110785. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110785.

8. Buzlukov A.L., Fedorov D.S., Serdtsev A.V., Kotova I.Yu., Tyutyunnik A.P., Korona D.V. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022;134:42-50. DOI: 10.1134/S1063776122010071.

9. Serdtsev A., Kotova I., Medvedeva N. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de) intercalation in NASICON $NaMR(MoO_4)_3$ (M = Mg, Ni; R = Cr, Fe). *Ionics*. 2021;27:3383-3392. DOI: 10.1007/s11581-021-04133-7.

10. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., et al. Syntheses, structures and characterizations of $Rb_3Na(MO_4)_2$ (M = Mo, W) crystals. *Solid State Sciences*. 2014;33:32-37. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011.

11. Dorzhieva S.G., Sofich D.O., Bazarov B.G., Shendrik R.Yu., Bazarova J.G. Optical properties of molybdates containing a combination of rare-earth elements. *Neorganicheskie materialy*. 2021;57(1):57-62. (In Russian). DOI: 10.31857/S0002337X21010048. EDN: UGRZBV.

12. Kozhevnikova N.M. Erbium-doped upconversion phosphor in the K_2MoO4–$BaMoO_4$–$Lu_2(MoO_4)_3$ system. *Neorganicheskie materialy*. 2021;57(2):181-188. (In Russian). DOI: 10.31857/S0002337X21010097. EDN: KMPXTG.

13. Zouaoui M., Jendoubi I., Zid M.F., Bourguiba N.F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;300:122221. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122221.

14. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, where M = Mn, Co, and Ni. *Materials Letters*. 2022;316:132039. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132039.

15. Jansi Rani B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., A.G. Al-Sehemi, et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022;56(A):105945. DOI: 10.1016/j.est.2022.105945.

16. Kozhevnikova N.M., Batueva S.Y., Gadirov R.M. Luminescence properties of $Eu^{3+\text{-doped}}K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.5$) solid solutions. *Neorganicheskie materialy*. 2018;54(5):482-487. (In Russian). DOI: 10.7868/S0002337X18050081. EDN: XNRPZZ.

17. Yang Y., Li F., Lu Y., Du Y., Wang L., Chen S., et al. $CaGdSbWO_8$:Sm^{3+}: a deep-red tungstate phosphor with excellent thermal stability for horticultural and white lighting applications. *Journal of Luminescence*. 2022;251:119234. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119234.

18. Romanova E.Yu., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Tushinova Yu.L., Fedorov K.N., et al. Phase formation in the $K2MoO_4$–$Lu_2(MoO_4)$–$Hf(MoO_4)_2$ system and the structural study of triple molybdate $K_5LuHf(MoO_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2007;52(5):815-818. (In Russian). EDN: IASCEH.

19. Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Chimitova O.D., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., Tushinova Yu.L., et al. Phase formation in the system Rb_2MoO_4–$Er_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$. The crystal structure of the new triple molybdate $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2006;51(5):866-870. (In Russian). EDN: HTICAN.

20. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., & Bazarova Zh.G. Subsolidus phase equilibrium in Cs_2MoO_4–$Al_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ system and crystal structure of new ternary molybdate $CsAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55:209-214. DOI: 10.1134/S0036023610020129.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉bsesegma@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2071-1152

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sesegma G. Dorzhieva,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉bsesegma@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2071-1152

Базарова Жибзема Гармаевна,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
jbaz@binm.ru
https://orcid.org/0000-0002-1231-0116

Jibzema G. Bazarova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
jbaz@binm.ru
https://orcid.org/0000-0002-1231-0116

Вклад авторов

С.Г. Доржиева – разработка концепции исследования, развитие методологии, проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Ж.Г. Базарова – разработка концепции исследования, развитие методологии, обсуждение результатов.

Contribution of the authors

Sesegma G. Dorzhieva – research concept and methodology development, conducting experiments, results discussion, preparing the manuscript.
Jibzema G. Bazarova – research concept and methodology development, results discussion.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.10.2023.
Одобрена после рецензирования 26.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 27.10.2023.
Approved after reviewing 26.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Обзорная статья
УДК 664.8
EDN: RETQHK
DOI: 10.21285/achb.914

Влияние обработки холодной плазмой на качество и пищевую ценность растительного сырья. Обзор предметного поля

Л.Ч. Бурак*✉, А.Н. Сапач*, А.П. Завалей**

**ООО «БЕЛРОСАКВА», Минск, Республика Беларусь*
***СООО «Ароматик», Дзержинск, Республика Беларусь*

Аннотация. *Холодная плазма является одной из новых технологий нетермической обработки пищевых продуктов, которая способствует увеличению срока годности пищевых продуктов растительного происхождения без отрицательного влияния на пищевую ценность и органолептические показатели. Цель проведенной работы состояла в анализе результатов исследований влияния обработки холодной плазмой растительного сырья на его химический состав и вторичные растительные метаболиты, а также органолептические показатели. В обзор включены статьи, опубликованные на английском языке за 2015–2023 годы. Поиск научной литературы по данной теме проводился по ключевым словам в библиографических базах Scopus и Web of Science. Результаты исследований показали, что влияние обработки холодной плазмой на белки, липиды, углеводы и органолептические показатели растительного сырья зависело в основном от времени воздействия, напряженности, мощности, частоты, скорости потока газа, а также количества и вида обрабатываемого растительного сырья. Благодаря высокому окислительному потенциалу и антимикробной активности технология холодной плазмы может служить эффективным способом увеличения срока годности и сохранения растительного сырья, не оказывая при этом отрицательного воздействия на органолептические, физико-химические показатели и пищевую ценность продукта. Вместе с тем для широкого промышленного внедрения существуют ограничения. Необходимо проводить дальнейшие исследования по установлению конкретных параметров обработки для разного вида сырья, а также подтверждению безопасности и возможной токсичности пищевых продуктов, обработанных холодной плазмой.*

Ключевые слова: *растительное сырье, холодная плазма, белки, липиды, углеводы, вторичные метаболиты*

Для цитирования: Бурак Л.Ч., Сапач А.Н., Завалей А.П. Влияние обработки холодной плазмой на качество и пищевую ценность растительного сырья. Обзор предметного поля // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 173–183. DOI: 10.21285/achb.914. EDN: RETQHK.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Review article

Effect of cold plasma treatment on the quality and nutritional value of plant materials. Scoping review

Leonid Ch. Burak*✉, Alexander N. Sapach*, Andrey P. Zavaley**

**BELROSAKVA Limited Liability Company, Minsk, Republic of Belarus*
***Aromatik Joint Limited Liability, Dzerjinsk, Republic of Belarus*

Abstract. *Cold plasma treatment is a new technology for non-thermal processing of food products, which helps to increase the expiration date of plant foods without adversely affecting their nutritional value and*

© Бурак Л.Ч., Сапач А.Н., Завалей А.П., 2024

organoleptic parameters. The work was aimed at analyzing studies into the effect of cold plasma treatment of plant materials on their chemical composition and secondary plant metabolites, as well as organoleptic parameters. The review includes articles published in English in 2015–2023. The search for scientific literature on this topic was conducted across Scopus and Web of Science using keywords. The studies show that the effect of cold plasma treatment on proteins, lipids, carbohydrates, and organoleptic parameters of plant materials depended primarily on the exposure time, intensity, power, frequency, gas flow rate, as well as the amount and type of processed plant materials. Due to the high oxidation potential and antimicrobial activity, cold plasma technology can provide an effective way to increase the shelf life and expiration date of plant materials without adversely affecting the organoleptic parameters, physicochemical parameters, and nutritional value of the product. However, limitations exist for its widespread industrial implementation. Further studies are required to determine specific treatment parameters for different types of materials and to confirm the safety and possible toxicity of cold plasma-treated food products.

Keywords: *plant materials, cold plasma, proteins, lipids, carbohydrates, secondary metabolites*

For citation: Burak L.Ch., Sapach A.N., Zavaley A.P. Effect of cold plasma treatment on the quality and nutritional value of plant materials. Scoping review. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):173-183. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.914. EDN: RETQHK.

ВВЕДЕНИЕ

Для консервирования пищевых продуктов растительного происхождения обычно используется традиционная термическая обработка. К сожалению, применение тепла может отрицательно повлиять на органолептические показатели и пищевую ценность продукта. В то же время в мире активно растет спрос на здоровые продукты, которые не содержат пищевых добавок и подвергаются минимальной обработке. Данный факт вызывает необходимость поиска и внедрения предприятиями пищевой продукции альтернативных технологий обработки сырья.

Холодная плазма является одним из новейших методов нетермической обработки пищевых продуктов последних лет. Эта технология может использоваться для микробного обеззараживания, повышения функциональности пищевых продуктов, контроля и удаления пестицидов и аллергенов [1]. Плазма создается частично или полностью ионизированным газом, содержащим электроны, свободные радикалы, ионы, и эти активные частицы используются для обработки продуктов при низких температурах. Использование метода холодной плазмы в пищевой промышленности имеет большое количество преимуществ. Данный способ обработки энергоэффективен и экологичен, так как не требует использования воды и дезинфицирующих химических веществ. Он применим как для твердых, так и для жидких продуктов и не имеет побочных продуктов. По сравнению с традиционными технологиями время обработки холодной плазмой короче, к тому же данный метод не требует применения нагрева, давления и вакуума, что делает его недорогим [2]. Однако существуют некоторые ограничения технологии холодной плазмы, такие как сложность контроля химического состава реактивных продуктов плазмы для продуктов с высоким содержанием влаги, окисление липидов в продуктах с высоким содержанием жиров и увеличение стоимости обработки при использовании инертного газа. Кроме того, эффективность применения холодной плазмы для микробной инактивации может снижаться в продуктах с высоким содержанием белка из-за восстановления микроорганизмов путем удаления реактивных форм плазмы. Несмотря на то что в пищевой промышленности плазменная технология все еще находится на стадии разработки, ее применение продемонстрировало эффективность обработки для обеспечения безопасности различных пищевых продуктов. Параметры плазменной обработки, включая напряжение, частоту, состав газа, время обработки, тип воздействия плазмы и геометрию электродов, влияют на образование реактивных частиц. Оптимизация этих параметров для дезактивации микроорганизмов, сохранения качества продуктов является сложной задачей ввиду разнообразия свойств растительной пищи. Некоторые исследователи сообщают о незначительном изменении качества обработанных холодной плазмой продуктов растительного происхождения – это может отрицательно влиять на их пищевую ценность, вкус, цвет и текстуру [3]. Исследования показали увеличение антиоксидантной активности компонентов растительных продуктов, обработанных холодной плазмой, что может быть связано с высвобождением биологически активных соединений путем разрушения под воздействием плазмы клеточных мембран. Кроме того, при воздействии плазмы происходила инактивация ферментов в пищевом сырье. Основная цель представленной работы заключалась в проведении обзора результатов исследований влияния обработки холодной плазмой растительного сырья на его химический состав, вторичные растительные метаболиты и органолептические показатели, а также в представлении краткой характеристики технологии холодной плазмы и перспектив ее промышленного использования.

ПРИНЦИПЫ ДЕЙСТВИЯ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Различают два вида холодной плазмы: атмосферного и низкого давления. В последнее время пищевая промышленность проявляет особый интерес к системам холодной плазмы атмосферного давления, поскольку они сохраняют те же свойства, что и плазма низкого давления [4]. Источниками генерации холодной плазмы атмосферного давления могут быть диэлектрический барьерный разряд, коронный разряд, радиочастотный разряд и микроволновый разряд. Наиболее широко используемым методом генерации плазмы является диэлектрический барьерный разряд, при котором она создается посредством импульсов переменного тока высокого напряжения между двумя электродами, покрытыми изолирующими материалами из стекла, пластика, кремния или керамики. Этот метод может работать в диапазоне частот от 50 Гц до 1 МГц за счет

использования различных источников газа, таких как гелий, азот, кислород и воздух, что приводит к однородному распределению плазмы [5]. Этот метод является простым, недорогими и универсальным в геометрии электродов, но количество обрабатываемого сырья в ходе его использование ограничено.

Плазма радиочастотного разряда создается при высокой частоте и напряжении с помощью генератора для подачи энергии ионизации газа. Эту плазму можно наносить на поверхность пищевого продукта в виде струи. Требуется короткое время обработки без вакуумной камеры. По сравнению с диэлектрическим барьерным разрядом в этом методе нет ограничений по пространству. Для обработки свежих фруктов и овощей в основном используются азот, инертный газ и воздушно-плазменные струи [6]. Образцы, обработанные радиочастотной плазмой, необходимо непрерывно перемещать для равномерной обработки, поскольку она наносится на небольшую площадь поверхности.

Плазма микроволнового разряда отличается от упомянутых выше видов плазмы. Вместо электродов генератор наводит плазму с помощью антенн или волновода с защитным экраном. Рабочий газ впрыскивается в сопло, расположенное в зоне наибольшей напряженности электрического поля. Диапазоны частот электромагнитного излучения колеблются между 300 МГц и 300 ГГц. В рамках этого метода рабочий газ проходит через систему охлаждения и собирается в концентрационной камере при температуре окружающей среды для обработки проб в нетепловых условиях [5, 6].

СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Исследования показали, что технология холодной плазмы представляет собой хорошую альтернативу традиционным методам пастеризации пищевых продуктов растительного происхождения. В ходе обработки холодной плазмой активные частицы атакуют клеточную стенку, вызывая лизис клеток и повреждая клеточные компоненты грамотрицательных бактерий. При обработке холодной плазмой яблочного и томатного соков было достигнуто 5-кратное логарифмическое снижение количества *Citrobacter freundii* и 6-кратное логарифмическое снижение *Escherichia coli* соответственно [7]. Кроме того, было установлено 6-кратное логарифмическое снижение количества *Escherichia coli* в вишневом соке после обработки холодной плазмой при атмосферном давлении [8]. Эффективность инактивации микроорганизмов зависит от условия обработки, источника плазмы, состава продукта, а также типа бактерий. Результаты исследования П. Каземзаде с соавторами показали эффективность холодной плазмы в отношении адаптированной к хлору *Salmonella enterica*, а при обработке холодной плазмой зеленого лука было обнаружено примерно 3-кратное логарифмическое снижение их количества [9]. У грамположительных бактерий при обработке холодной плазмой не происходит лизиса клеток, но повреждаются клеточные компоненты, такие как ДНК [10]. Установлено, что воздействие плазмы диэлектрического барьерного разряда на ягоды клубники в течение 20 минут приводит к 1,46- и 2,75-кратному логарифмическому снижению общего количества аэробных мезофильных бактерий и дрожжей/плесеней соответственно [11]. Кроме того, технология холодной плазмы показала эффективность в выведении афлатоксина из орехов. При 20-минутной обработке холодной плазмой низкого давления на воздухе было установлено 50-процентное снижение содержания афлатоксина (*Aspergillus parasiticus*) в фундуке, арахисе и фисташках [12]. Кроме того, плазмоактивированная вода, которая образуется при обработке воды с помощью плазменного устройства, обладает антимикробными свойствами и может использоваться для дезинфекции поверхности фруктов и овощей. В кубиках яблок, погруженных в плазмоактивированную воду на 5 минут и хранившихся при 4 °C в течение 12 дней, было обнаружено примерно 0,6–1,0-кратное логарифмическое снижение количества аэробных бактерий, плесеней и дрожжей [13].

Следует отметить исследования влияния холодной плазмы с целью определения эффективности при удалении аллергенов из пищевых продуктов растительного происхождения. Например, иммунореактивность белковой фракции в белке сои была снижена на 89% при непрямом воздействии холодной плазмы атмосферного давления [14]. Согласно исследованию Ц. Чжана с соавторами, воздействие холодной плазмы при атмосферном давлении вызывало модификацию вторичной и третичной структуры изолята соевого белка, уменьшая уровень связывания Ig-E (иммуноглобулина E) изолята до 75% по сравнению с контрольным образцом, и тем самым снижало аллергенность [15]. Благодаря сильному окислительному действию активных частиц плазмы на клеточные мембраны холодная плазма эффективна в борьбе с вредителями при хранении зерновых культур с отсутствием остатков при кратковременной обработке [16]. Кроме того, данная технология ускоряет процесс прорастания семян за счет проникновения активных веществ через их оболочку.

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА КОМПОНЕНТЫ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В процессе применения холодной плазмы модификация белков в основном индуцируется реакциями между активными формами кислорода, а также некоторыми активными формами азота и белками, в то время как активные частицы плазмы оказывают незначительное влияние [17]. Обработка пищевых белков холодной плазмой помимо структуры и функции фермента представляет интерес в областях исследований, таких как технико-функциональные свойства белков, аллергенность и физико-механические свойства белковых пленок. Подтверждено, что активные формы кислорода вызывают изменения в структуре белка, особенно в аминокислотных остатках боковой цепи [17]. Холодная плазма может вызывать разрыв дисульфидных связей с разрывом ковалентных связей и образованием серосодержащих водородных (RSH) и/или кислородных (RSO) форм, которые в итоге приводят к искажению конформации структуры белка. Исследования, касающиеся влияния обработки холодной плазмой на различные свойства растительных белков, были всесторонне изучены с упором на физические и химические модификации белков, физи-

ческие модификации пленок, обработку ферментами и производство наночастиц [18]. Данные исследования показали, что обработка холодной плазмой изолята зеина (75 В, pH 7,0) увеличивает растворимость белка на 25% с дальнейшими эффективными модификациями, гидрофильность – на 24% (65 В, 60 с), а прочность на разрыв – на 28,57% (65 В, 60 с). Модификация белка обработкой холодной плазмой рассматривается как хороший и многообещающий метод улучшения гелеобразующих свойств [19] (таблица). Растительные белки также можно обрабатывать холодной плазмой в присутствии вспомогательных соединений с целью усиления некоторых специфических свойств. В ходе исследований установлено увеличение гидратационной способности белка арахиса примерно на 160% после обработки холодной плазмой (70 Вт) в присутствии камеди сесбании (из *Sesbania Drummondii*) [20].

Влияние холодной плазмы на компоненты пищевых продуктов растительного происхождения

Effect of cold plasma on components of food products of plant origin

Компоненты растительного сырья	Наименование образца продукта	Параметры обработки холодной плазмой	Результат обработки холодной плазмой	Источник
Белки	Изолят зеина	АХП с ДБР (65–70 В, 60 с, pH 7,0)	Растворимости белка увеличилась на 25%. Гидрофильность повысилась на 24%. Прочность на разрыв увеличилась на 28,57% (для гелей, изготовленных из обработанного изолята зеина)	[21]
	Изолят горохового белка	АХП с ДБР (30 кВ, 10 мин)	Параметры гелеобразования снизились до 70 °С/10–20 мин с 95 °С/60 мин	[20]
	Изолят горохового белка	АХП с ДБР (14,5 Вт, 20 кГц, 30 мин)	Растворимость белка (5% масс.) увеличилась на 22%. Прочность геля (20% вес.) увеличилась на 127%	[22]
	Изолят белка травяного гороха	АХП с ДБР (9,4–18,6 кВ, 30–60 с)	Растворимость белков, гидрофобность поверхности, эмульсионная способность и стабильность изменяются в различной степени при различных комбинациях обработки	[23]
	Белок арахиса	АХП с ДБР (70 Вт)	Способность к гидратации увеличилась на 160%	[24]
	Пшеничный глиадин	АХП (20 кВ, 0–10 мин)	Стабильность пены увеличилась на 70 и 58% при длительности обработки 3–5 мин	[25]
	Изолят соевого белка	АХП с ДБР (18 кВ, 15 мин)	Растворимость, эмульсионная активность, пеноемкость увеличились на 25, 27 и 23%	[26]
	Изолят соевого белка	АХП с ДБР (30 кВ, 3 мин)	Гидрофильность увеличилась на 14%. Шероховатость пленки снизилась на 45%	[27]
	Изолят соевого белка	АХП с ДБР (50 кВ, 75 Гц, 180 с)	Растворимость, гелеобразование, активность эмульсии, стабильность эмульсии и пеноемкость увеличились на 25, 13, 50, 110 и 25% соответственно	[28]
	Сырой арахис	АХП с ДБР (34 кВ, 0, 15, 30, 45, 60 мин)	Аллергенность как Ara h 1, так и Ara h 2 снизилась на 65 и 66% в обезжиренных образцах	[29]
	Соевый глицинин	АХП с ДБР (50 кВт, 20 кГц, 5 мин)	Способность связывания IgG и IgE снизилась на 91,64 и 81,49% соответственно	[30]

Продолжение таблицы

Липиды	Подсолнечник, семена кунжута	АХП с ДБР (25 кВ, 0–30 мин)	Содержание свободных жирных кислот увеличилось на 24 и 9% у подсолнечника и кунжутного масла после 30 дней хранения в темноте соответственно	[31]
	Пальмовое и соевое масло	АХП с ДБР (25 кВ, 4–8 ч)	По сравнению с традиционным производством маргарина: йодное число было ниже на 20%; содержание трансжиров было ниже в 6,12 раза; кислотное число было ниже на 43% до 20 часов хранения	[32]
	Пальмовое масло	АХП с ДБР (100 Вт)	По сравнению с традиционным производством биодизеля: конверсия полиненасыщенных жирных кислот для С18:2 и С18:3 была найдена как 47,4 и 100%; устойчивость к окислению увеличилась на 64% без использования формирования трансжирных кислот	[33]
	Масло семян сафлоры	HVACP с ДБР (150 Вт, 180 с)	Активацию катализа индуцировали конъюгированной линолевой кислотой, содержание увеличилось на 43%, содержание транс-олеиновой кислоты составило 1,3%, а остаток катализатора – 77%	[34]
Углеводы	Ксантановая камедь	АХП (50 Вт и 60 Вт, 15 и 20 мин)	9,99–10,89 г/100 г влаги. Никаких изменений в углеводах. Пористость – 64,87–70,87%. Насыпная плотность – 416–408 кг/м^3. Кислотное число – 17,91–19,71 мг/г. Значение pH – 6,17–6,36. Никаких изменений тепловых свойств	[35]
	Мука из семян джекфрута	Стержень к пластине АХП (170, 200 и 230 В, 5–15 мин)	Повышенные растворимость в воде (9,65–14,11 г/г), всасывание (6,39–7,66 г/г), набухающая способность (7,28–8,79 г/г), водоудерживающая способность (2,93–3,48 г/г). Пониженная влажность (8,14–5,26%)	[36]
	Рисовый крахмал	АХП с ДБР (40 В, 0,8 А, 2, 6 10 мин)	Повышенные растворимость в воде при 50–90 °С (0,83–23,35%), набухание при 50–60 °С (2,37–5,48 г/г) и усвояемость *in vitro* (43,53–49,80%)	[37]
	Мука киноа	АХП с ДБР (50 кВ, 5 и 10 мин; 60 кВ, 5 и 10 мин)	Увеличение маслоемкости по времени обработки (1,61–1,80% и 1,70–1,86% при 50 и 60 кВ). Снижение водоудерживающей способности в зависимости от напряжения и времени воздействия (с 2,42 до 3,70%)	[38]
	Целлюлоза из сахарного тростника	АХП с ДБР (40–70 кВ, 3–12 мин)	Увеличение скорости растворения и времени вмятины, шероховатость и снижение кристалличности под воздействием ХП	[39]
	Рисовые и кукурузные отруби	АХП и вакуумная ХП (220–260 В, 5–30 мин)	Увеличение показателя пребиотической активности после обработки ХП	[40]

Продолжение таблицы

Вторичные метаболиты растений	Напиток из сыворотки со вкусом гуавы	400 Вт, 5, 10 и 15 мин, газ – азот	Всего фенолов: 13,9–14,3 мг GAE/100 мл. Всего каротиноидов: 0,34–0,85 мг каротиноидов/100 мл. 51,3–84,4 г/100 мл витамина С. 1,6–4,6% активности по удалению DPPH. 56,8–87,5% ингибирующей активности ACE (АПФ)	[41]
	Шоколадно-молочный напиток	400 Вт, 5, 10 и 15 мин, газ – азот	Всего фенолов: 4,3–19,6 г GAE/г	[42]
	Спирулиновые водоросли	10–20 Вт, газ – азот	2926–3069 мкг хлорофилла-α/г и 708–713 мкг каротиноидов/г после азотной плазмы. 1142–1381 мкг хлорофилла-α/г и 549–645 мкг каротиноидов/г после воздушной плазмы	[43]
	Клубничный сок	ДБР – атмосферный воздух; 60 кВ; гидротермальная обработка при 121 °С, 10 мин	Максимальный уровень эпигаллокатехина (3,3 мг/л), флоретина (6 мг/л), нарингина (4,9 мг/л), гиприна (5,8 мг/л), 4-О-кофеоилхиновой кислоты (7,2 мг/л) и общего содержания фенолов (52 г GAE/кг) после комбинирования ХП (10 мин) и гидротермальной обработки	[44]
	Томатные выжимки	HVACP (60 кВ, 15 мин, воздух, аргон, гелий и азот)	0,94 мг GAE/г фенольных смол в контроле; 1,025 мг GAE/г фенольных смол после гелиевой плазмы; 1,03 г GAE/г фенольных смол после азотной плазмы	[45]
	Виноградные выжимки	HVACP (60 кВ, 5, 10 и 15 мин, гелий)	Увеличение содержания фенолов на 19,8 и 22,8% через 5 и 15 мин соответственно. Увеличение общего количества антоцианов на 30,9 и 22,3% соответственно	[46]
	Обезжиренные рисовые отруби	Вакуумная ХП и ДБР, (220–260 В, 50 Гц, 5–30 мин)	Увеличение усвояемости фенола (TPC: 32,7, 33,5 и 31,6%, TFC: 6,54, 6,86 и 5,98% для образца, обработанного атмосферной плазмой, образца и контроля, обработанных вакуумной холодной плазмой соответственно)	[40]
	Сок из тропических фруктов	Свечение АХП с ДБР, газообразный азот, скорость потока между 10 и 30 мл/мин в течение 5–15 мин при 80 кВ	Увеличение общего содержания фенолов на 9–90%. Увеличение антиоксидантной способности на 7–302%	[47]

Примечание: ХП – холодная плазма; АХП – атмосферная холодная плазма; HVACP – атмосферная холодная плазма высокого напряжения; ДБР – диэлектрический барьерный разряд; GAE – эквиваленты галловой кислоты; ACE (АПФ) – ангиотензинпревращающий фермент; DPPH – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил; TPC – общее содержание фенолов; TFC – общее содержание флавоноидов.

Изолят соевого белка является одним из наиболее изученных белков растительного происхождения по причине его широкого использования [25]. Обработка изолята соевого белка холодной плазмой проводилась с различными параметрами (16, 18, 20 кВ, 5, 10, 15 мин), и исследователи сообщили, что применение 18 кВ в течение 15 минут улучшает технико-функциональные свойства изолята соевого белка больше, чем при других условиях обработки. Растворимость эмульсии и пеноемкость увеличились на 25, 27 и 23% соответственно [48]. Чтобы получить пленки из соевого белка с улучшенными функциональными свойствами, к изоляту белка применяли атмосферную холодную плазму (30 кВ, 3 мин). Было обнаружено, что гидрофильность пленок увеличилась на 14% с точки зрения измерения угла смачивания, а шероховатость пленки уменьшилась на 45%, также улучшились некоторые другие механические свойства, коррелирующие со стабильностью [26].

Точный механизм действия холодной плазмы на аллергенные белки до конца не изучен, тем не менее технология холодной плазмы по-прежнему является одним из наиболее эффективных нетермофизических методов обработки, которые можно использовать для снижения аллергенности пищевых продуктов [27, 29, 49]. На образцах арахиса исследовали влияние обработки холодной плазмой на белок, ответственный за аллергенность (Ara h 1), как один из наиболее распространенных аллергенов. Наибольшее снижение было обнаружено в обезжиренных образцах арахиса: 65 и 66% для Ara h 1 и Ara h 2 соответственно при обработке в течение 45–60 минут [29]. Потенциал аллергенности белков будет зависеть от состава пищевого продукта, а также способа обработки холодной плазмой.

Результаты исследований влияния холодной плазмы на компоненты пищевых продуктов представлены в таблице. Пальмовое и соевое масла обрабатывали холодной плазмой диэлектрического барьерного разряда (25 кВ в течение 4–8 ч) с целью получения маргарина с наличием смеси газа-носителя – 15% водорода и 85% гелия. Минимально необходимое время обработки составляло 4 часа, однако для получения маргарина такой же хорошей текстуры, как у промышленных образцах маргаринов, требуется обработка около 8 часов. В конечном продукте йодное число было снижено на 20%, а обнаруженное содержание трансжиров было примерно в 6 раз ниже, чем в обычном продукте. Кроме того, наблюдалось снижение кислотного числа на 43% через 12–20 часов после обработки, что указывает на возможность продления срока годности гидрогенизированных плазмой маргариновых продуктов [32]. Плазменная обработка была предложена для получения экологически чистого способа производства устойчивых и термостойких структур на основе липидов в качестве потенциального заменителя соединений на основе нефти. Производство биодизеля из масел растительного происхождения посредством низкотемпературной атмосферной гидрогенизации обработки холодной плазмой является одним из последних исследований, отражающих еще один потенциал этого экологически чистого метода. Пальмовое масло частично гидрогенизировали плазменной обработкой с энергозатратами 100 Вт в присутствии 80% водорода при комнатной температуре. По сравнению с традиционным методом конверсия полиненасыщенных жирных кислот для C18:2 и C18:3 оказалась равной 47,4 и 100% соответственно. Также было установлено, что стабильность к окислению увеличилась на 64% без образования трансжирных кислот [33].

Результаты исследований, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что холодную плазму можно использовать для модификации углеводов. А.Й. Окьери и другие ученые применили холодную плазму к рисовому, кукурузному и картофельному крахмалу при более высоких уровнях мощности: 120 Вт (плазменная обработка) и 0 Вт (газовая обработка) в течение 1 часа в двух 30-минутных циклах с использованием газовой смеси углекислого газа и аргона. Было установлено, что угловатая или многогранная форма кукурузного и рисового крахмалов и овальная форма картофельного крахмала не изменялись после плазменной или газовой обработки. При этом, хотя существенных изменений температуры склеивания кукурузы не наблюдалось (70,1–70,5 °C), она была снижена для воскового риса (66,9–67,0 °C) и картофеля (64,5 °C) после обработки плазмой и газом по сравнению с необработанными образцами (67,5 °C для рисового крахмала и 66,0 °C для картофельного крахмала), что указывает на дестабилизирующее влияние на структуру гранул воскообразного риса и картофельного крахмала [50].

Как видно из таблицы, были проведены различные исследования, изучающие влияние применения холодной плазмы на биологическую активность, экстрагируемость и биодоступность вторичных метаболитов растений путем варьирования параметров обработки, таких как мощность, частота, скорость потока газа, время обработки и тип газа [41–47]. Результаты показали, что более низкая скорость потока и меньшее время обработки способствуют сохранению большего количества витамина C (84,4 мг/100 мл при скорости потока 10 мл/мин в течение 10 мин) и активности по улавливанию радикалов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (4,6% при скорости потока 10 мл/мин в течение 5 мин). При этом произошло снижение количества каротиноидов (0,34 мг/100 мл при скорости потока 20 мл/мин в течение 10 мин). Напротив, более высокая скорость потока и длительное время обработки привели к снижению уровня витамина C (54,1 мг/100 мл при скорости потока 30 мл/мин в течение 15 мин) и увеличению уровня каротиноидов (0,85 мг/100 мл при скорости потока 30 мл/мин) по сравнению с обработкой с минимальной скоростью потока в течение 10 минут. Ингибирующая активность ангиотензинпревращающего фермента составила 87,5% при скорости потока 30 мл/мин в течение 15 минут, в то время как ингибирующая активность ангиотензинпревращающего фермента пастеризованного напитка при 63–65 °C в течение 30 минут составляла 55,9%, содержание каротиноидов равнялось 0,33 мг/100 г, витамина C – 36,8 мг/100 мл, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила – 1,3%. Кроме того, общее содержание фенолов в обработанных холодной плазмой образцах составляло 13,6–14,3 мг GAE/100 мл, что было выше по сравнению с пастеризованными образцами (12,5 мг GAE/100 мл) [41].

В ходе исследований установлено, что одновременные процессы, в том числе высвобождение ковалентно связанных соединений под действием разрушения клеточных мембран и деполимеризации полимерных фенолов, а также

уменьшение количества соединений-поглотителей, приводят к увеличению или уменьшению количества вторичных растительных метаболитов и их антиоксидантных свойств [43].

Изменения сенсорных свойств пищевых продуктов, обработанных плазмой, зависят от нескольких факторов, таких как условия/параметры воздействия плазмы, характеристики и содержание обрабатывающего продукта, условия и продолжительность хранения [51]. В недавно опубликованном обзоре Дж.Р. Уорнера в соавторстве с другими учеными сделан вывод, что использование более низкой мощности плазмы при более коротком времени обработки является ключевым эксплуатационным фактором, позволяющим минимизировать потерю органолептических качеств, несмотря на то что значение яркость *L** было обнаружено как уменьшенное, а значение *b** (шкала от синего (-) к желтому (+)) наблюдалось как увеличенное [52]. Изменения могут быть связаны с образованием/агрегацией новых соединений, таких как белки и/или олигосахариды, которые влияют на светимость, усиленное извлечение и высвобождение некоторых пигментов/биоактивных соединений или их дальнейшее окисление может повлиять на цвет продукта [53]. Следует отметить, что обработка плазмой имеет тенденцию к снижению pH, что также может повлиять на все соответствующие параметры сенсорного качества [54]. Следует отметить, что реактивные частицы, образующиеся в плазме, могут взаимодействовать с белковыми/липидными макромолекулами и вызывать нежелательный неприятный привкус [55]. В научных работах был сделан вывод о том, что параметры твердости различных свеженарезанных фруктов и овощей не изменяются или улучшаются после определенного времени хранения [31]. Вместе с тем эффект снижения твердости после плазменной обработки также был показан в зависимости от мощности и времени обработки. Никакого снижения твердости не наблюдалось для образцов черники, обработанных плазмой 60 кВ в течение 1 минуты, однако снижение составило 46% для обработки 60 кВ в течение 5 минут и 66% для обработки 80 кВ в течение 1 минуты [10]. Несмотря на тенденцию к увеличению числа исследований влияния холодной плазмы на сенсорное качество пищевых продуктов (как и на другие физико-химические свойства), необходимы дальнейшие исследования как для выяснения механизма на молекулярном уровне между холодной плазмой и органолептическим параметрами пищевых продуктов, так и для определения механизма использования в промышленных масштабах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Холодная плазма является современной и перспективной технологией нетермической обработки пищевых продуктов растительного происхождения, которая показала высокую эффективность в микробном обеззараживании, сохранении пищевой ценности и органолептических показателей. Согласно результатам исследований, данная технология способна инактивировать ферменты и увеличивать антиоксидантную активность пищевых продуктов. Кроме того, холодная плазма обладает потенциалом контроля аллергенов путем модификации структуры и состава белков активными видами плазмы. Чтобы исследовать влияние холодной плазмы на компоненты пищевых продуктов растительного происхождения, необходимо учитывать различные факторы, такие как тип холодной плазмы, время, напряжение, мощность, частоту, тип газа, скорость потока газа, количество образца, подлежащего воздействию. Для повышения эффективности обработки необходимо учитывать количественный и качественный состав пищевого сырья. Следует отметить, что в процессе обработки холодной плазмой одновременно могут происходить изменения в увеличении или уменьшении содержания растительных компонентов, связанные с разрушением клеточной мембраны, высвобождением ковалентно связанных соединений, деполимеризацией полимерных фенолов и снижением уровня соединений-поглотителей. Содержание и биологическая активность вторичных метаболитов растений могут увеличиваться или уменьшаться в зависимости от одновременного высвобождения ковалентно связанных соединений, деполимеризации полифенолов и снижения количества поглощающих соединений. Обработка холодной плазмой имеет огромный потенциал для улучшения функциональных свойств растительных белков без изменения их сенсорных характеристик. Наиболее приемлемым сырьем для обработки холодной плазмой являются продукты с низким содержанием жиров либо их практическим отсутствием. Внесение антиоксидантов перед обработкой холодной плазмой с целью предотвращения различных физико-химических изменений требует дальнейшего изучения и исследования. Необходимо проводить дальнейшие исследования по разработке технологического оборудования холодной плазмы для обеспечения оптимальных параметров обработки, равномерности плазменного воздействия с целью широкого промышленного внедрения.

Вместе с тем необходимы дополнительные научные исследования с целью определения и токсикологического изучения побочных продуктов, оказывающих негативное влияние на качество обработанного плазмой растительного сырья и продуктов переработки. Кроме того, следует провести сравнение и систематизацию результатов исследований с целью определения параметров плазменной обработки конкретных видов растительного сырья, а также проведения разработки, согласования с органами здравоохранения и утверждения нормативных документов.

REFERENCES

1. Cullen P.J., Lalor J., Scally L., Boehm D., Milosavljević V., Bourke P., et al. Translation of plasma technology from the lab to the food industry. *Plasma Processes and Polymers.* 2018;15(2):1700085. DOI: 10.1002/ppap.201700085.

2. Bermudez-Aguirre D. *Chapter 2* – Advances in the inactivation of microorganisms and viruses in food and model systems using cold plasma. In: *Advances in cold plasma applications for food safety and preservation.* San Diego: Academic Press; *2020, p. 49-91.* DOI: 10.1016/B978-0-12-814921-8.00002-5.

3. Chen Y.-Q., Cheng J.-H., Sun D.-W. Chemical, physical and physiological quality attributes of fruit and vegetables induced by cold plasma treatment: mechanisms and application advances. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2020;60*(16):2676-2690. DOI: 10.1080/10408398.2019.1654429.

4. Punia Bangar S., Trif M., Ozogul F., Kumar M., Chaudhary V., Vukic M., et al. Recent developments in cold plasma-based enzyme activity (browning, cell wall degradation, and antioxidant) in fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* 2022;21(2):1958-1978. DOI: 10.1111/1541-4337.12895.

5. Ali M., Cheng J.-H., Sun D.-W. Effects of dielectric barrier discharge cold plasma treatments on degradation of anilazine fungicide and quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) juice. *International Journal of Food Science & Technology.* 2021;56(1);69-75. DOI: 10.1111/ijfs.14600.

6. Bogdanov S.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Radishev D.B., Lobaev M.A. Study of microwave discharge at high power density conditions in diamond chemical vapor deposition reactor by optical emission spectroscopy. *Diamond and Related Materials. 2019;97*:107407. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.04.030.

7. Bußler S., Ehlbeck J., Schlüter O.K. Pre-drying treatment of plant related tissues using plasma processed air: Impact on enzyme activity and quality attributes of cut apple and potato. *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 2017;40:78-86. DOI: 10.1016/j.ifset.2016.05.007.

8. Hosseini S.M., Rostami S., Hosseinzadeh Samani B., Lorigooini Z. The effect of atmospheric pressure cold plasma on the inactivation of Escherichia coli in sour cherry juice and its qualitative properties. *Food Science & Nutrition.* 2020;8(2):870-883. DOI: 10.1002/fsn3.1364.

9. Kazemzadeh P., Khorram S., Mahmoudzadeh M., Ehsani A. Effect of atmospheric cold plasma (ACP) on chlorine adapted Salmonella enterica on spring onion. *Letters in Applied Microbiology*. 2022;75(5):1307-1318. DOI: 10.1111/lam.13799.

10. Sarangapani C., O'Toole G., Cullen P.J., Bourke P. Atmospheric cold plasma dissipation efficiency of agrochemicals on blueberries. *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 2017:44:235-241. DOI: 10.1016/j.ifset.2017.02.012.

11. Ahmadnia M., Sadeghi M., Abbaszadeh R., Ghomi Marzdashti H.R. Decontamination of whole strawberry via dielectric barrier discharge cold plasma and effects on quality attributes. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2021;45(1):e15019. DOI: 10.1111/jfpp.15019.

12. Pankaj S.K., Shi H., Keener K.M. A review of novel physical and chemical decontamination technologies for aflatoxin in food. *Trends in Food Science & Technology. 2018;71;*73-83. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.11.007.

13. Liu C., Chen C., Jiang A., Sun X., Guan Q., Hu W. Effects of plasma-activated water on microbial growth and storage quality of fresh-cut apple. *Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2020;59:*102256. DOI: 10.1016/j.ifset.2019.102256.

14. Meinlschmidt P., Ueberham E., Lehmann J., Reineke K., Schlüter O., Schweiggert-Weisz U., et al. The effects of pulsed ultraviolet light, cold atmospheric pressure plasma, and gamma-irradiation on the immunoreactivity of soy protein isolate. *Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2016;38:374*-383. DOI: 10.1016/j.ifset.2016.06.007.

15. Zhang Q., Cheng Z., Zhang J., Nasiru M.M., Wang Y., Fu L. Atmospheric cold plasma treatment of soybean protein isolate: Insights into the structural, physicochemical, and allergenic characteristics. *Journal of Food Science. 2021;86*(1):68-77. DOI: 10.1111/1750-3841.15556.

16. Sarangapani C., Patange A., Bourke P., Keener K., Cullen P.J. Recent advances in the application of cold plasma technology in foods. *Annual Review of Food Science and Technology. 2018;9:609*-629. DOI: 10.1146/annurev-food-030117-012517.

17. Akharume F.U., Aluko R.E., Adedeji A.A. Modification of plant proteins for improved functionality: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2021;20*(1):198-224. DOI: 10.1111/1541-4337.12688.

18. Basak S., Annapure U.S. Recent trends in the application of cold plasma for the modification of plant proteins – a review. *Future Foods. 2022;5:100119*. DOI: 10.1016/j.fufo.2022.100119.

19. Mollakhalili-Meybodi N., Yousefi M., Nematollahi A., Khorshidian N. Effect of atmospheric cold plasma treatment on technological and nutrition functionality of protein in foods. *European Food Research and Technology. 2021;247*:1579-1594. DOI: 10.1007/s00217-021-03750-w.

20. Zhang S., Huang W., Roopesh M.S., Chen L. Pre-treatment by combining atmospheric cold plasma and pH-shifting to prepare pea protein concentrate powders with improved gelling properties. *Food Research International. 2022;154:*111028. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111028.

21. Dong S., Guo P., Chen Y., Chen G., Ji H., Ran Y., et al. Surface modification via atmospheric cold plasma (ACP): improved functional properties and characterization of zein film. *Industrial Crops and Products*. 2018;115:124-133. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.01.080.

22. Bu F., Nayak G., Bruggeman P., Annor G., Ismail B.P. Impact of plasma reactive species on the structure and functionality of pea protein isolate. *Food Chemistry. 2022;371:*131135. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131135.

23. Mahdavian Mehr H., Koocheki A. Effect of atmospheric cold plasma on structure, interfacial and emulsifying properties of Grass pea (*Lathyrus sativus* L.) protein isolate. *Food Hydrocolloids. 2020;106:*105899. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.105899.

24. Yu J., Chen G., Zhang Y., Zheng X., Jiang P., Ji H., et al. Enhanced hydration properties and antioxidant activity of peanut protein by covalently binding with sesbania gum via cold plasma treatment. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2021;68:102632. DOI: 10.1016/j.ifset.2021.102632.

25. Sun F., Xie X., Zhang Y., Ma M., Wang Y., Duan J., et al. Wheat gliadin in ethanol solutions treated using cold air plasma at atmospheric pressure. *Food Bioscience*. 2021;39:100808. DOI: 10.1016/j.fbio.2020.100808.

26. Sharafodin H., Soltanizadeh N. Potential application of DBD Plasma Technique for modifying structural and physicochemical properties of Soy Protein Isolate. *Food Hydrocolloids. 2022;122:*107077. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.107077.

27. Li Z., Deng S., Chen J. Surface modification via dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma (DBD–ACP): improved functional properties of soy protein film. *Foods*. 2022;11(9):1196. DOI: 10.3390/foods11091196.

28. Li Q., Shen F., He X., Xing C., Yan W., Fang Y., et al. Modification of soy protein isolate using dielectric barrier discharge cold plasma assisted by modified atmosphere packaging. *Food Chemistry. 2023;401:134158*. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134158.

29. Venkataratnam H., Cahil O., Sarangapani C., Cullen P.J., Barry-Ryan C. Impact of cold plasma

processing on major peanut allergens. *Scientific Reports. 2020;10*:17038. DOI: 10.1038/s41598-020-72636-w.

30. Liu Z.-W., Zhou Y.-X., Wang F., Tan Y.-C., Cheng J.-H., Bekhit A.E.-D., et al. Oxidation induced by dielectric barrier discharge (DBD) plasma treatment reduces IgG/IgE binding capacity and improves the functionality of glycinin. *Food Chemistry*. 2021;363:130300. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130300.

31. Afshar S., Ramezan Y., Hosseini S. Physical and chemical properties of oil extracted from sesame (*Sesamum indicum* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds treated with cold plasma. *Journal of Food Measurement and Characterization. 2022;16:*740-752. DOI: 10.1007/s11694-021-01205-0.

32. Puprasit K., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Assabumrungrat S. Non-thermal dielectric barrier discharge plasma hydrogenation for production of margarine with low *trans*-fatty acid formation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2020;66*:102511. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102511.

33. Kongprawes G., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Assabumrungrat S. Low-temperature and atmospheric pressure plasma for palm biodiesel hydrogenation. *Scientific Reports. 2021;11:14224*. DOI: 10.1038/s41598-021-92714-x.

34. Wang T., Li N., Luo S., Wang L., Jiang L., Yu D., et al. Catalyst activation by cold plasma technology and its effect on isomerization of safflower seed oil. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2022;76:102942. DOI: 10.1016/j.ifset.2022.102942.

35. Bulbul V.J., Bhushette P.R., Zambare R.S., Deshmukh R.R., Annapure U.S. Effect of cold plasma treatment on Xanthan gum properties. *Polymer Testing. 2019;79*:106056. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106056.

36. Joy K.J., Kalaivendan R.G.T., Eazhumalai G., Kahar S.P., Annapure U.S. Effect of pin-to-plate atmospheric cold plasma on jackfruit seed flour functionality modification. *Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2022;78:*103009. DOI: 10.1016/j.ifset.2022.103009.

37. Sun X., Saleh A.S.M., Sun Z., Ge X., Shen H., Zhang Q., et al. Modification of multi-scale structure, physicochemical properties, and digestibility of rice starch via microwave and cold plasma treatments. *LWT*. 2022;153:112483. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.112483.

38. Zare L., Mollakhalili-Meybodi N., Fallahzadeh H., Arab M. Effect of atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment on the technological characteristics of quinoa flour. *LWT. 2022;155*:112898. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.112898.

39. Zhu H., Han Z., Cheng J.-H., Sun D.-W. Modification of cellulose from sugarcane (*Saccharum officinarum*) bagasse pulp by cold plasma: dissolution, structure and surface chemistry analysis. *Food Chemistry. 2022;374*;131675. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131675.

40. Mehta D., Yadav K., Chaturvedi K., Shivhare U.S., Yadav S.K. Impact of cold plasma on extraction of polyphenol from de-oiled rice and corn bran: Improvement in extraction efficiency, *in vitro* digestibility, antioxidant activity, cytotoxicity and anti-inflammatory responses. *Food and Bioprocess Technology*. 2022;15:1142-1156. DOI: 10.1007/s11947-022-02801-8.

41. Silveira M.R., Coutinho N.M., Esmerino E.A., Moraes J., Fernandes L.M., Pimentel T.C., et al. Guava-flavored whey beverage processed by cold plasma technology: bioactive compounds, fatty acid profile and volatile compounds. *Food Chemistry*. 2019;279:120-127. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.11.128.

42. Coutinho N.M., Silveira M.R., Fernandes L.M., Moraes J., Pimentel T.C., Freitas M.Q., et al. Processing chocolate milk drink by lowpressure cold plasma technology. *Food Chemistry*. 2019;278:276-283. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.11.061.

43. Beyrer M., Pina-Perez M.C., Martinet D., Andlauer W. Cold plasma processing of powdered *Spirulina* algae for spore inactivation and preservation of bioactive compounds. *Food Control*. 2020;118:107378. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107378.

44. Mehta D., Yadav S.K. Impact of atmospheric non-thermal plasma and hydrothermal treatment on bioactive compounds and microbial inactivation of strawberry juice: a hurdle technology approach. *Food Science and Technology International*. 2020;26(1):3-10. DOI: 10.1177/1082013219865360.

45. Bao Y., Reddivari L., Huang J.-Y. Development of cold plasma pretreatment for improving phenolics extractability from tomato pomace. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2020;65:102445. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102445.

46. Bao Y., Reddivari L., Huang J.-Y. Enhancement of phenolic compounds extraction from grape pomace by high voltage atmospheric cold plasma. *LWT*. 2020;133:109970. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109970.

47. Rodriguez Ó., Rodrigues S., Fernandes F.A.N. Effect of glow discharge plasma technology on the phenolic content and antioxidant capacity of four tropical juices with different phenolic composition. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2022;46(1):e16110. DOI: 10.1111/jfpp.16110.

48. Qin P., Wang T., Luo Y. A review on plant-based proteins from soybean: health benefits and soy product development. *Journal of Agriculture and Food Research. 2022;7:*100265. DOI: 10.1016/j.jafr.2021.100265.

49. Laroque D.A., Seó S.T., Valencia G.A., Laurindo J.B., Carciofi B.A.M. Cold plasma in food processing: design, mechanisms, and application. *Journal of Food Engineering*. 2022;312:110748. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2021.110748.

50. Okyere A.Y., Bertoft E., Annor G.A. Modification of cereal and tuber waxy starches with radio frequency cold plasma and its effects on waxy starch properties. *Carbohydrate Polymers*. 2019;223:115075. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115075.

51. Oner M.E., Gultekin Subasi B., Ozkan G., Esatbeyoglu T., Capanoglu E. Efficacy of cold plasma technology on the constituents of plant-based food products: principles, current applications, and future potentials. *Food Research International*. 2023;172:113079. DOI: 10.1016/j.foodres.2023.113079.

52. Warne G.R., Williams P.M., Pho H.Q., Tran N.N., Hessel V., Fisk I.D. Impact of cold plasma on the biomolecules and organoleptic properties of foods: a review. *Journal of Food Science*. 2021;86(9):3762-3777. DOI: 10.1111/1750-3841.15856.

53. Pohl P., Dzimitrowicz A., Cyganowski P., Jamroz P. Do we need cold plasma treated fruit and vegetable juices? A case study of positive and negative changes occurred in these daily beverages. *Food Chemistry*. 2022;375:131831. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131831.

54. Dzimitrowicz A., Jamroz P., Cyganowski P., Bielawska-Pohl A., Klimczak A., Pohl P. Application of

cold atmospheric pressure plasmas for high-throughput production of safe-to-consume beetroot juice with improved nutritional quality. *Food Chemistry*. 2021;336:127635. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127635.

55. Sruthi N.U., Josna K., Pandiselvam R., Kothakota A., Gavahian M., Mousavi Khaneghah A. Impacts of cold plasma treatment on physicochemical, functional, bioactive, textural, and sensory attributes of food: a comprehensive review. *Food Chemistry. 2022; 368:130809*. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130809.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурак Леонид Чеславович,
кандидат технических наук,
директор,
ООО «БЕЛРОСАКВА»,
220015, г. Минск, ул. Пономаренко, 35а,
Республика Беларусь,
✉ leonidburak@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6613-439X

Сапач Александр Николаевич,
инженер-химик,
ООО «БЕЛРОСАКВА»,
220015, г. Минск, ул. Пономаренко, 35а,
Республика Беларусь,
sapabra7@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-8579-2689

Завалей Андрей Петрович,
начальник испытательной лаборатории,
СООО «Ароматик»,
222720, г. Дзержинск, ул. Колхозная, 1,
Республика Беларусь,
zavaley@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6565-5927

Вклад авторов

Л.Ч. Бурак – концептуализация, разработка методологии исследования, научное руководство исследованием, проведение исследования, анализ и интерпретация данных, написание и редактирование текста статьи.
А.Н. Сапач – проведение исследования, верификация данных, формальный анализ, написание и редактирование текста статьи, визуализация.
А.П. Завалей – проведение исследования, валидация данных, подготовка и написание черновика рукописи, курирование данных, работа с программным обеспечением, редактирование текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.10.2023.
Одобрена после рецензирования 03.04.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid Ch. Burak,
Cand. Sci. (Engineering),
Director,
BELROSAKVA Limited Liability Company,
35a, Ponomarenko St., Minsk, 220015,
Republic of Belarus,
✉ leonidburak@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6613-439X

Alexander N. Sapach,
Chemist,
BELROSAKVA Limited Liability Company,
35a, Ponomarenko St., Minsk, 220015,
Republic of Belarus,
sapabra7@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-8579-2689

Andrey P. Zavaley,
Head of Testing Laboratory,
Aromatik Joint Limited Liability,
1, Kolkhoznaya St., Dzerjinsk, 222720,
Republic of Belarus,
zavaley@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6565-5927

Contribution of the authors

Leonid Ch. Burak – conceptualization, research methodology development, scientific supervision of the study, research conducting, data analysis and interpretation, writing and editing the manuscript.
Alexander N. Sapach – research conducting, data verification, formal analysis, manuscript creation and editing, visualization.
Andrey P. Zavalei – research conducting, data validation, preparing and writing a draft manuscript, data curation, working with software, editing the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 26.10.2023.
Approved after reviewing 03.04.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Обзорная статья
УДК 661.123
EDN: IDUAXB
DOI: 10.21285/achb.919

Предварительная гидротермическая обработка и паровой взрыв целлюлозосодержащего сырья для последующей биотехнологической трансформации: обзор

Е.К. Гладышева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Российская Федерация

Аннотация. *Использование возобновляемых источников целлюлозосодержащего сырья для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью является актуальной темой. Целлюлозосодержащее сырье представляет собой природную матрицу, состоящую из целлюлозы (38–50%) лигнина (10–25%), гемицеллюлоз (23–32%). Для ее разрушения необходимо использовать предварительную обработку с удалением гемицеллюлоз и лигнина. Такого рода воздействие позволяет изменить химический состав и структуру целлюлозы, а также повысить пористость. В обзоре представлен анализ информации по гидротермической обработке и паровому взрыву целлюлозосодержащего сырья (солома подсолнечника, газонная трава, опилки тополя, сено, тростник, осина, гигантский тростник, силос и т.д.) с целью конверсии в субстраты для синтеза биотехнологических продуктов (белок, биоводород, биогаз, левулиновая кислота, метан, молочная кислота, этанол, янтарная кислота). При гидротермической обработке сырье обрабатывают при температуре 160–240 °С в воде под высоким давлением. Давление используется для поддержания воды в жидком состоянии. При паровом взрыве сырье подвергается обработке паром при умеренной температуре и давлении в течение определенного времени. Затем давление быстро сбрасывается, при этом происходит расширение волокон целлюлозосодержащего сырья. Эффективность процессов гидротермической обработки и парового взрыва зависит как от типа сырья (химический состав, концентрация твердого вещества, свойства твердого вещества), так и от условий проведения гидротермической обработки и парового взрыва.*

Ключевые слова: *целлюлозосодержащее сырье, гидротермическая обработка, паровой взрыв, редуцирующие вещества, гемицеллюлозы, кислотонерастворимый лигнин*

Финансирование. *Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН (код научной темы FUFE-2024-0008, регистрационный номер 124021200031-4).*

Для цитирования: Гладышева Е.К. Предварительная гидротермическая обработка и паровой взрыв целлюлозосодержащего сырья для последующей биотехнологической трансформации: обзор // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 184–194. DOI: 10.21285/achb.919. EDN: IDUAXB.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Review article

Preliminary hydrothermal treatment and steam explosion of cellulosic feedstock for the subsequent biotechnological transformation: A review

Evgenia K. Gladysheva

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Biysk, Russian Federation

Abstract. *The use of renewable sources of cellulosic feedstock to produce high value-added products is a relevant issue. Cellulosic feedstock constitutes a natural matrix comprising cellulose (38–50%), lignin (10–25%), and*

© Гладышева Е.К., 2024

hemicel-luloses (23–32%). In order to break it down, pretreatment involving the removal of hemicelluloses and lignin is required. This process can change the chemical composition and structure of cellulose while increasing porosity. This review article provides an analysis of data on the hydrothermal treatment and steam explosion of cellulosic feedstock (sunflower straw, lawn grass, poplar sawdust, hay, reed, aspen, giant reed, silage, etc.) intended to convert it into substrates for the synthesis of biotechnological products (protein, biohydrogen, biogas, levulinic acid, methane, lactic acid, ethanol, and succinic acid). Hydrothermal treatment involves treating raw materials at 160–240 °C in water under high pressure. Pressure keeps water in a liquid state. During steam explosion, feedstock is treated with steam at a moderate temperature and pressure for a certain amount of time. Then, the pressure is rapidly released, and the fibers of cellulosic feedstock expand. The effectiveness of hydrothermal treatment and steam explosion depends both on the type of feedstock (chemical composition, solids concentration, and properties of solids) as well as on the conditions of hydrothermal treatment and steam explosion.

Keywords: *cellulosic feedstock, hydrothermal treatment, steam explosion, reducing agents, hemicelluloses, acid-insoluble lignin*

Funding. *The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the state assignment for IPCET SB RAS (Research Theme Code: FUFE-2024-0008, Registration ID: 124021200031-4).*

For citation: Gladysheva E.K.Preliminary hydrothermal treatment and steam explosion of cellulosic feedstock for the subsequent bio-technological transformation: A review. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):184-194. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.919. EDN: IDUAXB.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с высоким спросом на энергию и сокращением запасов ископаемого топлива интерес мировых исследований направлен на использование возобновляемых источников целлюлозосодержащего сырья с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Данная концепция биопереработки растительного сырья разрабатывается для производства биопродуктов, удовлетворяющих общественные потребности, включая энергетическую безопасность и решение экологических проблем [1, 2]. Целлюлозосодержащее сырье является наиболее распространенным источником углерода на Земле, но состав сырья может варьироваться в зависимости от вида растений, сезона сбора урожая и географического положения. Известно, что растительное сырье в нативном виде представляет собой природную матрицу, состоящую из целлюлозы (38–50%) лигнина (10–25%), гемицеллюлоз (23–32%) [3].

Растительное сырье обладает «сопротивляемостью биомассы», которая зависит от структуры ткани растения, сложности компонентов клеточной стенки, степени лигнификации, степени кристалличности и полимеризации целлюлозы и гетерогенности биомассы [4]. Для преодоления «сопротивляемости биомассы» и максимального использования углеводов растительного сырья необходимо использовать эффективные стратегии предварительной обработки [5]. Предварительная обработка позволяет изменить структурные и композиционные препятствия, такие как пористая структура (размер и объем пор, размер частиц и удельная поверхность), химический состав (содержание гемицеллюлоз, лигнина и пектина) и структура целлюлозы (кристалличность целлюлозы и ее степень полимеризации) [6], и таким образом улучшить скорость гидролиза, увеличить выход редуцирующих веществ [7]. Редуцирующие вещества, полученные из целлюлозосодержащего сырья, имеют высокий потенциал для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Одними из методов предварительной обработки растительного сырья являются гидротермическая обработка (ГТО) и паровой взрыв (ПВ) [8, 9]. Данные методы обработки являются эффективными, имеют низкие затраты на производство и меньшее воздействие на окружающую среду [10, 11]. ГТО и ПВ используются для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью (таблица). В данном обзоре мы приведем подробное описание этих двух способов обработки.

ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

При ГТО сырье подвергается высокотемпературной обработке в воде под высоким давлением. Давление используется для поддержания воды в жидком состоянии при повышенных температурах 160–240 °C [26]. Цель ГТО состоит в том, чтобы удалить гемицеллюлозы, сделать целлюлозу более доступной для взаимодействия с ферментами и избежать образования ингибиторов. При данном способе гемицеллюлозы в основном деполимеризуются, а продукты их деструкции растворяются в жидкой фазе. Целлюлоза полностью сохраняется в твердой части. Лигнин подвергается одновременно реакциям деполимеризации и реполимеризации [27]. Установлено, что большая часть нерастворимого лигнина остается в твердой фракции [28].

Критическими факторами при ГТО являются температура и время выдержки [18, 29–31]. К примеру, в ходе получения метана при различных температурах (от 150 до 225 °C) и времени выдержки (от 5 до 60 мин) максимальный выход был достигнут при 175 °C в течение 30 мин, что составило на 62,9% по сравнению с необработанной соломой [29]. В аналогичном исследовании наибольшее выделение метана и максимальный гидролиз биомассы после ГТО был достигнут при 180 °C и выдержке 30 мин [18]. ГТО ивовых опилок и древесной биомассы при различных температурах (от 130 до 230 °C) показала, что при температурах 215 и 230 °C происходит увеличение термической деградации целлюлозы и образование фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и органических кислот по сравнению с более низкими температурами обработки [31].

ГТО лигноцеллюлозной биомассы при контролируемом pH между 4 и 7 эффективно удаляет гемицеллюлозы и часть лигнина, сводя к минимуму образование

Продукты, полученные после предварительной гидротермической обработки и парового взрыва

Products obtained after preliminary hydrothermal treatment and steam explosion

Полученный продукт	Исходное сырье	Условия предварительной обработки	Источник
Белок	Биоэтанольная барда	ГТО: температура – 110–210 °С, выдержка – 10–90 мин	[12]
Биоводород	Солома подсолнечника, газонная травы, опилки тополя	ГТО: соотношение твердого вещества к воде – 1:20 (масс/об.), температура – 210 °С, выдержка – 15 мин	[13]
Биогаз	Сено	ГТО: температура – от 160 до 220 °С, выдержка – 5–15 мин	[14]
	Тростник	ПВ: давление – до 3,4 МПа, температура – от 160 до 220 °С, выдержка – 5–20 мин	[15]
Левулиновая кислота	Осина	ГТО: соотношение твердого вещества к жидкости – 1:7 (масс/об.), температура – 200 °С), выдержка – 10–50 мин), скорость перемешивания – 20 об/мин	[16]
Метан	Гигантский тростник	ГТО: соотношение твердого вещества к жидкости –1:10 (масс/об.), температура – 170–230 °С, выдержка – 5–15 мин, скорость перемешивания – 400 об/мин	[17]
	Силос *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby	ГТО: температура – 100–180 °С, выдержка – 5–30 мин	[18]
	Пшеничная солома	ПВ: температура – от 140 до 178 °С, выдержка – от 30 мин до 2 ч	[19]
Молочная кислота	Бамбук	ПВ: давление – 35 атм., выдержка – 3 мин	[20]
Этанол	Просо *Panicum virgatum* L.	ГТО	[21]
	Хлопок	ГТО: соотношение твердого вещества к воде – 1:9 (масс/об.), скорость перемешивания – 600 об/мин, температура – 230 °С, жесткость предварительной обработки – 2,5–4,7	[22]
	Конопля	ГТО: соотношение твердого вещества к воде – 1:10 (масс/об.), температура – 170 °С, выдержка – 30 мин	[23]
	Слоновья трава	ГТО: температура – 170–220 °С, выдержка – 1–12 мин	[24]
Янтарная кислота	Дуб монгольский *Quercus mongolica*	ГТО: соотношение твердого вещества к жидкости –1:8 (масс/об.), температура – 150–200 °С, выдержка – 10–70 мин	[25]

моносахаридов и дальнейшее разложение сахаров до токсичных веществ [32, 33]. Непрерывный мониторинг pH и добавление гидроксида калия способствует поддерживанию pH во время предварительной обработки в определенном диапазоне 4–7 [34]. В то же время отмечалось, что pH продуктов после ГТО обычно находится в диапазоне 4–5 без добавления основания или буфера [32, 33, 35].

Другим важным фактором, который может повлиять на ферментативный гидролиз сырья, является процент загрузки сухих веществ для гидролиза. При содержании сухих веществ 15% только 66% глюкана превращалось в глюкозу, что на 20% ниже, чем выход при содержании твердых веществ 2%. Дело в том, что при увеличении содержания твердых веществ добавляется большее количество фермента. Высокие концентрации глюкозы могут оказывать ингибирующее действие на ферменты. Кроме этого, в гидролизате из-за высокой концентрации сухих веществ ухудшается массоперенос и диффузия [36].

Фактор жесткости при процессе ГТО также оказывает влияние на химический состав лигноцеллюлозного материала и его способности к ферментативному гидролизу [27]. Низкая температура и длительное время пребывания предпочтительны для удаления гемицеллюлоз во время предварительной обработки, поскольку эти условия благоприятствуют образованию олигосахаридов и мономерных сахаров, а не разложению сахара [37]. Напротив, высокая гидролизуемость целлюлозы достигается при высокой температуре (>200 °С) и высокой жесткости предварительной обработки, когда за предварительной обработкой следует ферментативный гидролиз [38].

Двухступенчатая предварительная обработка позволяла удалить лигнин и повысить успешность процесса ферментативного гидролиза [39]. Тем не менее полная делигнификация невозможна из-за повторной конденсации растворимых компонентов лигнина, что может оказывать негативное влияние на ферментативный гидролиз по причине адсорбции фермента [27]. Также установлено, что горячая или холодная промывка твердой фракции после ГТО повышает выход редуцирующих сахаров на 10–35%. Причины этого явления не установлены, хотя возможно, что растворенные фенольные соединения, уксусная кислота и сахара, полученные в результате гидролиза гемицеллюлозы, могут оказывать ингибирующее действие на целлюлазы, входящие в ферментативные комплексы [35]. Несмотря на присутствие ингибиторов, ГТО не уступает другим способам предварительной обработки по выходу редуцирующих веществ [40]. При этом полученные гидролизаты считаются биологически доброкачественными и пригодными для дальнейшего получения продуктов с высокой добавленной стоимостью [41].

ГТО не требует добавления химикатов и катализаторов, в связи с этим ввиду низкого потенциала коррозии может быть использована недорогая конструкция реактора. Отсутствует стадия нейтрализации отработанных растворов и потребность во ведении стадии измельчения целлюлозосодержащего сырья, которое является высокозатратной операцией. Также большое преимущество заключается в том, что достигается высокое извлечение пентоз, при этом образуется меньшее количество ингибиторов. Основными недостатками процесса являются высокие потребности в энергии из-за высокого давления и большого расхода воды. Также к недостаткам относится незначительное удаление лигнина из твердой фракции. Тем не менее в целом ГТО имеет высокий экономический потенциал, данный метод прост и понятен и включает в себя сравнительно небольшое количество этапов процесса, что является преимуществом для его интеграции и разработки.

ПАРОВОЙ ВЗРЫВ

ПВ является наиболее широко используемым физико-химическим методом предварительной обработки любого лигноцеллюлозного сырья [42, 43]. В процессе обработки сырье предварительно обрабатывают паром при умеренной температуре и давлении в течение определенного времени. Затем давление быстро сбрасывается, при этом происходит расширение волокон сырья [44, 45]. Многоуровневая структура лигноцеллюлозного сырья изменяется со значительным увеличением пористости, одновременным гидролизом гемицеллюлоз и растворением их продуктов, делигнификацией и небольшим термическим разложением целлюлозы [46, 47]. ПВ способствует снижению кристалличности целлюлозы, делая лигноцеллюлозное сырье более доступным для действия ферментных препаратов [48, 49]. В то же время исследователи отмечали конденсацию лигнина в процессе ПВ с образованием более стойкого соединения [50]. ПВ является экологически чистым методом, поскольку не требует использования химических реактивов [51], и считается одним из наиболее эффективных процессов предварительной обработки для многих видов сырья, включая твердую древесину [52], сельскохозяйственные [53], бытовые [54] и лесные отходы [55].

В процессе ПВ при высоких температурах возможно образование ингибиторов, таких как фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол, алифатические кислоты, уксусная, муравьиная, левулиновая кислоты и фенольные соединения [56, 57]. Имеются данные, указывающие на то, что эти продукты являются сильными ингибиторами микробного роста [58] и что для повышения способности лигноцеллюлозных гидролизатов к ферментации в различные биотехнологические продукты необходимо разрабатывать стратегии детоксификации [3, 59, 60].

Результативность предварительной обработки паровым взрывом зависит от таких факторов, как температура, продолжительность, размер частиц сырья и содержание влаги [50]. В работе [61] ПВ при 200 °С в течение 10 минут привел к высокому выходу редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе (91,7%) и общему выходу глюкозы (35,4 г глюкозы / 100 г пшеничной соломы), а также к более высокому образованию токсичных соединений. Температура менее 200 °С способствовала минимальной деградации сахаров и образованию токсических веществ. Аналогичные результаты были получены в исследовании [62]: максимальные выходы глюкозы при ферментативном гидролизе были получены после предварительной обработки при 210 °С в течение 10 мин. Выход же ксилозы увеличивался при температурах до 190 °С и длительной продолжительности, при температуре более 190 °С происходило образование фурфурола. Установлено, что в среднем при температуре 200 °С и продолжительности 5 мин около 3,71 масс.% целлюлозы и 46,62 масс.% гемицеллюлозы превращается в глюкозу и ксилозу соответственно, около 26,73 масс.% лигнина превращается в другие химические вещества [63]. Стоит отметить, что процессы ПВ, протекающие в диапазоне температур от 200 до 280 °С и времени выдержки от 2 до 10 мин, способствуют увеличению доли удаления гемицеллюлоз и лигнина, но при этом усиливается термическое разложение целлюлозы до сахаров [64]. При всем этом оптимизация соотношения температуры и времени (270 °С, 1 мин или 190 °С, 10 мин) может оказывать влияние на результативность ПВ [65]. Помимо температуры и времени пребывания, размер частиц лигноцеллюлозного сырья и содержание влаги также оказывают влияние на результативность ПВ [66, 67]. Обработка паром щепы осины (*Populus tremuloides*) стандартного размера при 180 °С в течение от 4 до 18 мин показала, что возможно провести равномерную обработку древесной щепы крупного размера [68]. При обработке ПВ кукурузной соломы выявлено, что более крупные частицы сырья лучше перемешиваются и обрабатываются паром высокого давления [69]. Исследования свидетельствуют, что ПВ образцов жома сахарного тростника с высоким содержанием влаги обеспечил значительное увеличение степени извлечения целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина по сравнению с образцами с низким содержанием влаги. С другой стороны, увеличение содержания влаги оказало негативное влияние на выход редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе [70]. Кроме вышеперечисленных факторов на эффективность ПВ оказывает влияние плотность мощности взрыва [71]. Данный параметр является предметом отдельных исследований.

Предварительная обработка ПВ считается экологически безопасным методом, поскольку не предполагает использование химических веществ. Также ПВ является экономически эффективным, поскольку не требует затрат на измельчение сырья и обеспечивает более высокий выход редуцирующих веществ. В то же время было обнаружено, что этот метод применим к целлюлозосодержащему сырью с низким содержанием лигнина. Целлюлозосодержащее сырье, включающее большое количество лигнина, хуже поддается такому виду обработки. К прочим недостаткам можно отнести неполное расщепление лигнин-гемицеллюлозных связей, приводящее к высвобождению полупереваренных комплексов, которые могут конденсироваться и осаждаться на твердую фракцию, снижая общее извлечение сахара, а также частичную деградацию гемицеллюлоз и образование некоторых токсичных соединений, которые могут влиять на ферментативный гидролиз и микробиологическую стадию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для разрушения природной матрицы целлюлозосодержащего сырья и высвобождения сбраживаемых сахаров, которые в дальнейшем могут быть преобразованы микроорганизмами в продукты с высокой добавленной стоимостью, необходимо использовать предварительную обработку. Предварительная обработка позволяет удалить большую часть гемицеллюлоз и частично растворить лигнин, а также обеспечить доступность целлюлозы для ферментов. В проведенном обзоре представлен анализ информации по ГТО и ПВ целлюлозосодержащего сырья (солома подсолнечника, газонная трава, опилки тополя, сено, тростник, осина, гигантский тростник, силос и т.д.) с целью конверсии в субстраты для синтеза биотехнологических продуктов (белок, биоводород, биогаз, левулиновая кислота, метан, молочная кислота, этанол, янтарная кислота). Эффективность процессов ГТО и ПВ целлюлозосодержащего сырья зависит от типа сырья, химического состава, концентрации твердого вещества, свойств твердого вещества и условий проведения предварительной обработки ГТО и ПВ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Chen W.-H., Nižetić S., Sirohi R., Huang Z., Luque R., Papadopoulos A.M., et al. Liquid hot water as sustainable biomass pretreatment technique for bioenergy production: a review // Bioresource Technology. 2022. Vol. 344. P. 126207. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126207.

2. Макарова Е.И., Будаева В.В. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья. Часть 1 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. N 2. С. 43–50. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-2-43-50. EDN: WAJUUX.

3. Kim D. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: a mini review // Molecules. 2018. Vol. 23, no. 2. P. 309. DOI: 10.3390/molecules23020309.

4. Antczak A., Szadkowski J., Szadkowska D., Zawadzki J. Assessment of the effectiveness of liquid hot water and steam explosion pretreatments of fast-growing poplar (*Populus trichocarpa*) wood // Wood Science and Technology. 2022. Vol. 56. P. 87–109. DOI: 10.1007/s00226-021-01350-1.

5. Chen H., Liu J., Chang X., Chen D., Xue Y., Liu P., et al. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals // Fuel Processing Technology. 2017. Vol. 160. P. 196–206. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.12.007.

6. Zhou Z., Liu D., Zhao X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: an updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 146. P. 111169. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111169.

7. Chen W.-H., Wang C.-W., Ong H.C., Show P.L., Hsieh T.-H. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin // Fuel. 2019. Vol. 258. P. 116168. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116168.

8. Hydrothermal processing in biorefineries. Production of bioethanol and high added-value compounds of second and third generation biomass / H.A. Ruiz, M.H. Thomsen, H.L. Trajano. Cham: Springer, 2017. 511 p. DOI: 10.1007/978-3-319-56457-9.

9. Павлов И.Н. Влияние автогидролитической обработки *Miscanthus sacchariflorus* Andersson на выход редуцирующих веществ при последующем ферментолизе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 2. С. 303–313. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-303-313. EDN: WMKYYJ.

10. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review // Bioresource Technology. 2020. Vol. 301. P. 122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784.

11. Hu F., Ragauskas A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry // Bioenergy Research. 2012. Vol. 5. P. 1043–1066. DOI: 10.1007/s12155-012-9208-0.

12. Lamp A., Kaltschmitt M., Lüdtke O. Protein recovery from bioethanol stillage by liquid hot water treatment // The Journal of Supercritical Fluids. 2020. Vol. 155. P. 104624. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104624.

13. Dimitrellos G., Lyberatos G., Antonopoulou G. Does acid addition improve liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass towards biohydrogen and biogas production? // Sustainability. 2020. Vol. 12, no. 21. P. 8935. DOI: 10.3390/su12218935.

14. Bauer A., Lizasoain J., Theuretzbacher F., Agger J.W., Rincón M., Menardo S., et al. Steam explosion pretreatment for enhancing biogas production of late harvested hay // Bioresource Technology. 2014. Vol. 166. P. 403–410. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.025.

15. Lizasoain J., Rincón M., Theuretzbacher F., Enguídanos R., Nielsen P.J., Potthast A., et al. Biogas production from reed biomass: effect of pretreatment using different steam explosion conditions // Biomass and Bioenergy. 2016. Vol. 95. P. 84-91. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.09.021.

16. Madadi M., Bakr M.M.A., Song G., Sun C., Sun F., Hao Z., et al. Co-production of levulinic acid and lignin adsorbent from aspen wood with combination of liquid hot water and green-liquor pretreatments // Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 366. P. 132817. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132817.

17. Jiang D., Ge X., Zhang Q., Li Y. Comparison of liquid hot water and alkaline pretreatments of giant reed for improved enzymatic digestibility and biogas energy production // Bioresource Technology. 2016. Vol. 216. P. 60–68. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.052.

18. Zieliński M., Kisielewska M., Dudek M., Rusanowska P., Nowicka A., Krzemieniewski M., et al. Comparison of microwave thermohydrolysis and liquid hot water pretreatment of energy crop *Sida hermaphrodita* for enhanced methane production // Biomass and Bioenergy. 2019. Vol. 128. P. 105324. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105324.

19. Theuretzbacher F., Lizasoain J., Lefever C., Saylor M.K., Enguidanos R., Weran N., et al. Steam explosion pretreatment of wheat straw to improve methane yields: Investigation of the degradation kinetics of structural compounds during anaerobic digestion // Bioresource Technology. 2015. Vol. 179. P. 299–305. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.12.008.

20. Chen H.-Z., Liu Z.-H. Steam explosion and its combinatorial pretreatment refining technology of plant biomass to bio-based products // Biotechnology Journal. 2015. Vol. 10, no. 6. P. 866–885. DOI: 10.1002/biot.201400705.

21. Larnaudie V., Ferrari M.D., Lareo C. Life cycle assessment of ethanol produced in a biorefinery from liquid hot water pretreated switchgrass // Renewable Energy. 2021. Vol. 176. P. 606–616. DOI: 10.1016/j.renene.2021.05.094.

22. Jiang W., Chang S., Li H., Oleskowicz-Popiel P., Xu J. Liquid hot water pretreatment on different parts of cotton stalk to facilitate ethanol production // Bioresource Technology. 2015. Vol. 176. P. 175–180. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.023.

23. Zhao J., Xu Y., Wang W., Griffin J., Wang D. Conversion of liquid hot water, acid and alkali pretreated industrial hemp biomasses to bioethanol // Bioresource Technology. 2020. Vol. 309. P. 123383. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123383.

24. Toscan A., Fontana R.C., Camassola M., Dillon A.J.P. Comparison of liquid hot water and saturated steam pretreatments to evaluate the enzymatic hydrolysis yield of elephant grass // Biomass Conversion and Biorefinery. 2024. Vol. 14. P. 8057–8070. DOI: 10.1007/s13399-022-02939-7.

25. Kim J.-H., Choi J.-H., Kim J.-C., Jang S.-K., Kwak H.W., Koo B., et al. Production of succinic acid from liquid hot water hydrolysate derived from *Quercus mongolica* // Biomass and Bioenergy. 2021. Vol. 150. P. 106103. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106103.

26. Sahay S. Impact of pretreatment technologies for biomass to biofuel production // Substrate analysis for effective biofuels production / eds N. Srivastava, M. Srivastava, P.K. Mishra, V.K. Gupta. Singapore: Springer, 2020. P. 173–216. DOI: 10.1007/978-981-32-9607-7_7.

27. Ko J.K., Kim Y., Ximenes E., Ladisch M.R. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose // Biotechnology and Bioengineering. 2015. Vol. 112, no. 2. P. 252–262. DOI: 10.1002/bit.25349.

28. Wang W., Zhu Y., Du J., Yang Y., Jin Y. Influence of lignin addition on the enzymatic digestibility of pretreated lignocellulosic biomasses // Bioresource Technology. 2015. Vol. 181. P. 7–12. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.026.

29. Shang G., Zhang C., Wang F., Qiu L., Guo X., Xu F. Liquid hot water pretreatment to enhance the anaerobic digestion of wheat straw – effects of temperature and retention time // Environmental Science and Pollution Research. 2019. Vol. 26. P. 29424–29434. DOI: 10.1007/s11356-019-06111-z.

30. Varongchayakul S., Songkasiri W., Chaiprasert P. Optimization of cassava pulp pretreatment by liquid hot water for biomethane production // Bioenergy Research. 2021. Vol. 14. P. 1312–1327. DOI: 10.1007/s12155-020-10238-0.

31. Antonopoulou G., Papadopoulou K., Alexandropoulou M., Lyberatos G. Liquid hot water treatment of woody biomass at different temperatures: the effect on composition and energy production in the form of gaseous biofuels // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2024. Vol. 38. P. 101485. DOI: 10.1016/j.scp.2024.101485.

32. Mosier N., Hendrickson R., Ho N., Sedlak M., Ladisch M.R. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover // Bioresource Technology. 2005. Vol. 96, no. 18. P. 1986–1993. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.013.

33. Kim Y., Hendrickson R., Mosier N.S., Ladisch M.R. Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass // Biofuels. Methods and Protocols / ed. J.R. Mielenz. Totowa: Humana, 2009. P. 93–102. DOI: 10.1007/978-1-60761-214-8_7.

34. Li H.-Q., Jiang W., Jia J.-X., Xu J. pH pre-corrected liquid hot water pretreatment on corn stover with high hemicellulose recovery and low inhibitors formation // Bioresource Technology. 2014. Vol. 153. P. 292–299. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.089.

35. Kim Y., Mosier N.S., Ladisch M.R. Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar // Biotechnology Progress. 2009. Vol. 25, no. 2. P. 340–348. DOI: 10.1002/btpr.137.

36. Vallejos M.E., Zambon M.D., Area M.C., da Silva Curvelo A.A. Low liquid-solid ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse // Green Chemistry. 2012. Vol. 14, no. 7. P. 1982–1989. DOI: 10.1039/C2GC35397K.

37. Serna-Loaiza S., Dias M., Daza-Serna L., de Carvalho C.C.C.R., Friedl A. Integral analysis of liquid-hot-water pretreatment of wheat straw: evaluation of the production of sugars, degradation products, and lignin // Sustainability. 2021. Vol. 14, no. 1. P. 362. DOI: 10.3390/su14010362.

38. Kim Y., Kreke T., Mosier N.S., Ladisch M.R. Severity factor coefficients for subcritical liquid hot water pretreatment of hardwood chips // Biotechnology and Bioengineering. 2014. Vol. 111, no. 2. P. 254–263. DOI: 10.1002/bit.25009.

39. Yu Q., Zhuang X., Yuan Z., Wang Q., Qi W., Wang W., et al. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101, no. 13. P. 4895–4899. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.051.

40. Ladeira Ázar R.I.S., Bordignon-Junior S.E., Laufer C., Specht J., Ferrier D., Kim D. Effect of lignin content on cellulolytic saccharification of liquid hot water pretreated sugarcane bagasse // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 3. P. 623. DOI: 10.3390/molecules25030623.

41. Van Walsum G.P., Allen S.G., Spencer M.J., Laser M.S., Antal Jr. M.J., Lynd L.R. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol // Conversion of Lignocellulosics Pretreated with Liquid Hot Water to Ethanol: Seventeenth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Totowa: Humana Press, 1996. P. 157–170. DOI: 10.1007/978-1-4612-0223-3_14.

42. Machineni L. Lignocellulosic biofuel production: review of alternatives // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. Vol. 10. P. 779–791. DOI: 10.1007/s13399-019-00445-x.

43. Ali N., Zhang Q., Liu Z.-Y., Li F.-L., Lu M., Fang X.-C. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic materials for bio-based products // Applied Microbiology and Biotechnology. 2020. Vol. 104. P. 455–473. DOI: 10.1007/s00253-019-10158-w.

44. Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101, no. 13. P. 4851–4861. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.093.

45. Chen H. Lignocellulose biorefinery engineering: principles and applications. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. 274 p.

46. Haldar D., Purkait M.K. Lignocellulosic conversion into value-added products: a review // Process Biochemistry. 2020. Vol. 89. P. 110–133. DOI: 10.1016/j.procbio.2019.10.001.

47. Volynets B., Ein-Mozaffari F., Dahman Y. Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing // Green Processing and Synthesis. 2017. Vol. 6, no. 1. P. 1–22. DOI: 10.1515/gps-2016-0017.

48. Smichi N., Messaoudi Y., Allaf K., Gargouri M. Steam explosion (SE) and instant controlled pressure drop (DIC) as thermo-hydro-mechanical pretreatment methods for bioethanol production // Bioprocess and Biosystems Engineering. 2020. Vol. 43. P. 945–957. DOI: 10.1007/s00449-020-02297-6.

49. Liu Z.-H., Chen H.-Z. Xylose production from corn stover biomass by steam explosion combined with enzymatic digestibility // Bioresource Technology. 2015. Vol. 193. P. 345–356. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.114.

50. Sun X.F., Xu F., Sun R.C., Geng Z.C., Fowler P., Baird M.S. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 60, no. 1. P. 15–26. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.012.

51. Chen H., Sui W. Steam explosion as a hydrothermal pretreatment in the biorefinery concept // Hydrothermal processing in biorefineries / eds H.A. Ruiz, M.H. Thomsen, H.L. Trajano. Cham: Springer, 2017. P. 317–332. DOI: 10.1007/978-3-319-56457-9_12.

52. Wojtasz-Mucha J., Hasani M., Theliander H. Hydrothermal pretreatment of wood by mild steam explosion and hot water extraction // Bioresource Technology. 2017. Vol. 241. P. 120–126. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.061.

53. Adapa P., Tabil L., Schoenau G. Grinding performance and physical properties of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw // Biomass and Bioenergy. 2011. Vol. 35, no. 1. P. 549–561. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.10.004.

54. Capolupo L., Faraco V. Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development // Applied Microbiology and Biotechnology. 2016. Vol. 100. P. 9451–9467. DOI: 10.1007/s00253-016-7884-y.

55. Negro M.J., Álvarez C., Doménech P., Iglesias R., Ballesteros I. Sugars production from municipal forestry and greening wastes pretreated by an integrated steam explosion-based process // Energies. 2020. Vol. 13, no. 17. P. 4432. DOI: 10.3390/en13174432.

56. Marques F.P., Silva L.M.A., Lomonaco D., de Freitas Rosa M., Leitão R.C. Steam explosion pretreatment to obtain eco-friendly building blocks from oil palm mesocarp fiber // Industrial Crops and Products. 2020. Vol. 143. P. 111907. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111907.

57. Cantarella M., Cantarella L., Gallifuoco A., Spera A., Alfani F. Effect of inhibitors released during steam-explosion treatment of poplar wood on subsequent enzymatic hydrolysis and SSF // Biotechnology Progress. 2004. Vol. 20, no. 1. P. 200–206. DOI: 10.1021/bp0257978.

58. Morales P., Gentina J.C., Aroca G., Mussatto S.I. Development of an acetic acid tolerant *Spathaspora passalidarum* strain through evolutionary engineering with resistance to inhibitors compounds of autohydrolysate of *Eucalyptus globulus* // Industrial crops and Products. 2017. Vol. 106. P. 5–11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.12.023.

59. Sarker T.R., Pattnaik F., Nanda S., Dalai A.K., Meda V., Naik S. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: a review of steam explosion and subcritical water hydrolysis // Chemosphere. 2021. Vol. 284. P. 131372. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131372.

60. Jacquet N., Maniet G., Vanderghem C., Delvigne F., Richel A. Application of steam explosion as pretreatment on lignocellulosic material: a review // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. Vol. 54, no. 10. P. 2593–2598. DOI: 10.1021/ie503151g.

61. Alvira P., Negro M.J., Ballesteros I., González A., Ballesteros M. Steam explosion for wheat straw pretreatment for sugars production // Bioethanol. 2016. Vol. 2, no. 1. P. 66–75. DOI: 10.1515/bioeth-2016-0003.

62. Horn S.J., Nguyen Q.D., Westereng B., Nilsen P.J., Eijsink V.G.H. Screening of steam explosion conditions for glucose production from non-impregnated wheat straw // Biomass and Bioenergy. 2011. Vol. 35, no. 12. P. 4879–4886. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.10.013.

63. Baral N.R., Shah A. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover // Bioresource Technology. 2017. Vol. 232. P. 331–343. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.068.

64. Singh J., Suhag M., Dhaka A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 117. P. 624–631. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.012.

65. Kumar A., Anushree, Kumar J., Bhaskar T. Utilization of lignin: a sustainable and eco-friendly approach // Journal of the Energy Institute. 2020. Vol. 93, no. 1. P. 235–271. DOI: 10.1016/j.joei.2019.03.005.

66. Vidal Jr. B.C. Dien B.S., Ting K.C., Singh V. Influence of feedstock particle size on lignocellulose conversion – a review // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2011. Vol. 164. P. 1405–1421. DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.

67. Hoang A.T., Nguyen, X.P., Duong X.Q., Ağbulut Ü., Len C., Nguyen P.Q.P., et al. Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: characteristics and challenges // Bioresource Technology. 2023. Vol. 385. P. 129398. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129398.

68. DeMartini J.D., Foston M., Meng X., Jung S., Kumar R., Ragauskas A.J., et al. How chip size impacts steam pretreatment effectiveness for biological conversion of poplar wood into fermentable sugars // Biotechnology for Biofuels. 2015. Vol. 8. P. 209. DOI: 10.1186/s13068-015-0373-1.

69. Liu Z.-H., Qin L., Pang F., Jin M.-J., Li B.-Z., Kang Y., et al. Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 44. P. 176–184. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.11.009.

70. Pitarelo A.P., da Silva T.A., Peralta-Zamora P.G., Ramos L.P. Effect of moisture content in the steam treatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse // Química Nova. 2012. Vol. 35, no. 8. P. 1502–1509. DOI: 10.1590/S0100-40422012000800003.

71. Yu Z., Zhang B., Yu F., Xu G., Song A. A real explosion: the requirement of steam explosion pretreatment // Bioresource Technology. 2012. Vol. 121. P. 335–341. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.055.

REFERENCES

1. Chen W.-H., Nižetić S., Sirohi R., Huang Z., Luque R., Papadopoulos A.M., et al. Liquid hot water as sustainable biomass pretreatment technique for bioenergy production: a review. *Bioresource Technology*. 2022;344:126207. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126207.

2. Makarova E.I., Budaeva V.V. Bioconversion of non-food cellulosic biomass. Part 1. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2016;6(2):43-50. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-2-43-50. EDN: WAJUUX.

3. Kim D. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: a mini review. *Molecules*. 2018;23(2):309. DOI: 10.3390/molecules23020309.

4. Antczak A., Szadkowski J., Szadkowska D., Zawadzki J. Assessment of the effectiveness of liquid hot water and steam explosion pretreatments of fast-growing poplar (*Populus trichocarpa*) wood. *Wood Science and Technology*. 2022;56:87-109. DOI: 10.1007/s00226-021-01350-1.

5. Chen H., Liu J., Chang X., Chen D., Xue Y., Liu P., et al. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology*. 2017;160:196-206. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.12.007.

6. Zhou Z., Liu D., Zhao X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: an updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;146:111169. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111169.

7. Chen W.-H., Wang C.-W., Ong H.C., Show P.L., Hsieh T.-H. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*. 2019;258:116168. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116168.

8. Ruiz H.A., Thomsen M.H., Trajano H.L. *Hydrothermal processing in biorefineries. Production of bioethanol and high added-value compounds of second and third generation biomass*. Cham: Springer; 2017, 511 p. DOI: 10.1007/978-3-319-56457-9.

9. Pavlov I.N. Effect of the autohydrolytic treatment of *Miscanthus sacchariflorus* Andersson on the yield of the reducing substances during the subsequent fermentolysis. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(2):303-313. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-303-313. EDN: WMKYYJ.

10. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. *Bioresource Technology*. 2020;301:122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784.

11. Hu F., Ragauskas A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Research*. 2012;5:1043-1066. DOI: 10.1007/s12155-012-9208-0.

12. Lamp A., Kaltschmitt M., Lüdtke O. Protein recovery from bioethanol stillage by liquid hot water treatment. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2020;155:104624. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104624.

13. Dimitrellos G., Lyberatos G., Antonopoulou G. Does acid addition improve liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass towards biohydrogen and biogas production? *Sustainability*. 2020;12(21):8935. DOI: 10.3390/su12218935.

14. Bauer A., Lizasoain J., Theuretzbacher F., Agger J.W., Rincón M., Menardo S., et al. Steam explosion pretreatment for enhancing biogas production of late harvested hay. *Bioresource Technology*. 2014;166:403-410. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.025.

15. Lizasoain J., Rincón M., Theuretzbacher F., Enguídanos R., Nielsen P.J., Potthast A., et al. Biogas production from reed biomass: effect of pretreatment using different steam explosion conditions. *Biomass and Bioenergy*. 2016;95:84-91. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.09.021.

16. Madadi M., Bakr M.M.A., Song G., Sun C., Sun F., Hao Z., et al. Co-production of levulinic acid and lignin adsorbent from aspen wood with combination of liquid hot water and green-liquor pretreatments. *Journal of Cleaner Production*. 2022;366:132817. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132817.

17. Jiang D., Ge X., Zhang Q., Li Y. Comparison of liquid hot water and alkaline pretreatments of giant reed for improved enzymatic digestibility and biogas energy production. *Bioresource Technology*. 2016;216:60-68. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.052.

18. Zieliński M., Kisielewska M., Dudek M., Rusanowska P., Nowicka A., Krzemieniewski M., et al. Comparison of microwave thermohydrolysis and liquid hot water pretreatment of energy crop *Sida hermaphrodita* for enhanced methane production. *Biomass and Bioenergy*. 2019;128:105324. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105324.

19. Theuretzbacher F., Lizasoain J., Lefever C., Saylor M.K., Enguidanos R., Weran N., et al. Steam explosion pretreatment of wheat straw to improve methane yields: Investigation of the degradation kinetics of structural compounds during anaerobic digestion. *Bioresource Technology*. 2015;179:299-305. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.12.008.

20. Chen H.-Z., Liu Z.-H. Steam explosion and its combinatorial pretreatment refining technology of plant biomass to bio-based products. *Biotechnology Journal*. 2015;10(6):866-885. DOI: 10.1002/biot.201400705.

21. Larnaudie V., Ferrari M.D., Lareo C. Life cycle assessment of ethanol produced in a biorefinery from liquid hot water pretreated switchgrass. *Renewable Energy*. 2021;176:606-616. DOI: 10.1016/j.renene.2021.05.094.

22. Jiang W., Chang S., Li H., Oleskowicz-Popiel P., Xu J. Liquid hot water pretreatment on different parts of cotton stalk to facilitate ethanol production. *Bioresource Technology*. 2015;176:175-180. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.023.

23. Zhao J., Xu Y., Wang W., Griffin J., Wang D. Conversion of liquid hot water, acid and alkali pretreated industrial hemp biomasses to bioethanol. *Bioresource Technology*. 2020;309:123383. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123383.

24. Toscan A., Fontana R.C., Camassola M., Dillon A.J.P. Comparison of liquid hot water and saturated steam pretreatments to evaluate the enzymatic hydrolysis yield of elephant grass. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2024;14:8057-8070. DOI: 10.1007/s13399-022-02939-7.

25. Kim J.-H., Choi J.-H., Kim J.-C., Jang S.-K., Kwak H.W., Koo B., et al. Production of succinic acid from liquid hot water hydrolysate derived from *Quercus mongolica*. *Biomass and Bioenergy*. 2021;150:106103. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106103.

26. Sahay S. Impact of pretreatment technologies for biomass to biofuel production. In: Srivastava N., Srivastava M., Mishra P.K., Gupta V.K. (eds). *Substrate*

analysis for effective biofuels production. Singapore: Springer; 2020, p. 173-216. DOI: 10.1007/978-981-32-9607-7_7.

27. Ko J.K., Kim Y., Ximenes E., Ladisch M.R. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and Bioengineering*. 2015;112(2):252-262. DOI: 10.1002/bit.25349.

28. Wang W., Zhu Y., Du J., Yang Y., Jin Y. Influence of lignin addition on the enzymatic digestibility of pretreated lignocellulosic biomasses. *Bioresource Technology*. 2015;181:7-12. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.026.

29. Shang G., Zhang C., Wang F., Qiu L., Guo X., Xu F. Liquid hot water pretreatment to enhance the anaerobic digestion of wheat straw – effects of temperature and retention time. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26:29424-29434. DOI: 10.1007/s11356-019-06111-z.

30. Varongchayakul S., Songkasiri W., Chaiprasert P. Optimization of cassava pulp pretreatment by liquid hot water for biomethane production. *Bioenergy Research*. 2021;14:1312-1327. DOI: 10.1007/s12155-020-10238-0.

31. Antonopoulou G., Papadopoulou K., Alexandropoulou M., Lyberatos G. Liquid hot water treatment of woody biomass at different temperatures: the effect on composition and energy production in the form of gaseous biofuels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2024;38:101485. DOI: 10.1016/j.scp.2024.101485.

32. Mosier N., Hendrickson R., Ho N., Sedlak M., Ladisch M.R. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*. 2005;96(18):1986-1993. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.013.

33. Kim Y., Hendrickson R., Mosier N.S., Ladisch M.R. Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass. In: Mielenz J.R. (ed.). *Biofuels. Methods and Protocols*. Totowa: Humana; 2009, p. 93-102. DOI: 10.1007/978-1-60761-214-8_7.

34. Li H.-Q., Jiang W., Jia J.-X., Xu J. pH pre-corrected liquid hot water pretreatment on corn stover with high hemicellulose recovery and low inhibitors formation. *Bioresource Technology*. 2014;153:292-299. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.089.

35. Kim Y., Mosier N.S., Ladisch M.R. Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar. *Biotechnology Progress*. 2009;25(2):340-348. DOI: 10.1002/btpr.137.

36. Vallejos M.E., Zambon M.D., Area M.C., da Silva Curvelo A.A. Low liquid-solid ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse. *Green Chemistry*. 2012;14(7):1982-1989. DOI: 10.1039/C2GC35397K.

37. Serna-Loaiza S., Dias M., Daza-Serna L., de Carvalho C.C.C.R., Friedl A. Integral analysis of liquid-hot-water pretreatment of wheat straw: evaluation of the production of sugars, degradation products, and lignin. *Sustainability*. 2021;14(1):362. DOI: 10.3390/su14010362.

38. Kim Y., Kreke T., Mosier N.S., Ladisch M.R. Severity factor coefficients for subcritical liquid hot water pretreatment of hardwood chips. *Biotechnology and Bioengineering*. 2014;111(2):254-263. DOI: 10.1002/bit.25009.

39. Yu Q., Zhuang X., Yuan Z., Wang Q., Qi W., Wang W., et al. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. *Bioresource Technology*. 2010;101(13):4895-4899. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.051.

40. Ladeira Ázar R.I.S., Bordignon-Junior S.E., Laufer C., Specht J., Ferrier D., Kim D. Effect of lignin content on cellulolytic saccharification of liquid hot water pretreated sugarcane bagasse. *Molecules*. 2020;25(3):623. DOI: 10.3390/molecules25030623.

41. Van Walsum G.P., Allen S.G., Spencer M.J., Laser M.S., Antal Jr. M.J., Lynd L.R. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. In: *Conversion of Lignocellulosics Pretreated with Liquid Hot Water to Ethanol: Seventeenth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Totowa: Humana Press; 1996, p. 157-170. DOI: 10.1007/978-1-4612-0223-3_14.

42. Machineni L. Lignocellulosic biofuel production: review of alternatives. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020;10:779-791. DOI: 10.1007/s13399-019-00445-x.

43. Ali N., Zhang Q., Liu Z.-Y., Li F.-L., Lu M., Fang X.-C. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic materials for bio-based products. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2020;104:455-473. DOI: 10.1007/s00253-019-10158-w.

44. Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*. 2010;101(13):4851-4861. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.093.

45. Chen H. *Lignocellulose biorefinery engineering: principles and applications*. Sawston: Woodhead Publishing; 2015, 274 p.

46. Haldar D., Purkait M.K. Lignocellulosic conversion into value-added products: a review. *Process Biochemistry*. 2020;89:110-133. DOI: 10.1016/j.procbio.2019.10.001.

47. Volynets B., Ein-Mozaffari F., Dahman Y. Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Processing and Synthesis*. 2017;6(1):1-22. DOI: 10.1515/gps-2016-0017.

48. Smichi N., Messaoudi Y., Allaf K., Gargouri M. Steam explosion (SE) and instant controlled pressure drop (DIC) as thermo-hydro-mechanical pretreatment methods for bioethanol production. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2020;43:945-957. DOI: 10.1007/s00449-020-02297-6.

49. Liu Z.-H., Chen H.-Z. Xylose production from corn stover biomass by steam explosion combined with enzymatic digestibility. *Bioresource Technology*. 2015;193:345-356. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.114.

50. Sun X.F., Xu F., Sun R.C., Geng Z.C., Fowler P., Baird M.S. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*. 2005;60(1):15-26. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.012.

51. Chen H., Sui W. Steam explosion as a hydrothermal pretreatment in the biorefinery concept. In: Ruiz H.A., Thomsen M.H., Trajano H.L. (eds). *Hydrothermal processing in biorefineries*. Cham: Springer; 2017, p. 317-332. DOI: 10.1007/978-3-319-56457-9_12.

52. Wojtasz-Mucha J., Hasani M., Theliander H. Hydrothermal pretreatment of wood by mild steam explosion and hot water extraction. *Bioresource Technology*. 2017;241:120-126. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.061.

53. Adapa P., Tabil L., Schoenau G. Grinding performance and physical properties of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35(1):549-561. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.10.004.

54. Capolupo L., Faraco V. Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2016;100:9451-9467. DOI: 10.1007/s00253-016-7884-y.

55. Negro M.J., Álvarez C., Doménech P., Iglesias R., Ballesteros I. Sugars production from municipal forestry and greening wastes pretreated by an integrated steam explosion-based process. *Energies*. 2020;13(17):4432. DOI: 10.3390/en13174432.

56. Marques F.P., Silva L.M.A., Lomonaco D., de Freitas Rosa M., Leitão R.C. Steam explosion pretreatment to obtain eco-friendly building blocks from oil palm mesocarp fiber. *Industrial Crops and Products*. 2020;143:111907. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111907.

57. Cantarella M., Cantarella L., Gallifuoco A., Spera A., Alfani F. Effect of inhibitors released during steam-explosion treatment of poplar wood on subsequent enzymatic hydrolysis and SSF. *Biotechnology Progress*. 2004;20(1):200-206. DOI: 10.1021/bp0257978.

58. Morales P., Gentina J.C., Aroca G., Mussatto S.I. Development of an acetic acid tolerant *Spathaspora passalidarum* strain through evolutionary engineering with resistance to inhibitors compounds of autohydrolysate of *Eucalyptus globulus*. *Industrial crops and Products*. 2017;106:5-11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.12.023.

59. Sarker T.R., Pattnaik F., Nanda S., Dalai A.K., Meda V., Naik S. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: a review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. *Chemosphere*. 2021;284:131372. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131372.

60. Jacquet N., Maniet G., Vanderghem C., Delvigne F., Richel A. Application of steam explosion as pretreatment on lignocellulosic material: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(10):2593-2598. DOI: 10.1021/ie503151g.

61. Alvira P., Negro M.J., Ballesteros I., González A., Ballesteros M. Steam explosion for wheat straw pretreatment for sugars production. *Bioethanol*. 2016;2(1):66-75. DOI: 10.1515/bioeth-2016-0003.

62. Horn S.J., Nguyen Q.D., Westereng B., Nilsen P.J., Eijsink V.G.H. Screening of steam explosion conditions for glucose production from non-impregnated wheat straw. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35(12):4879-4886. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.10.013.

63. Baral N.R., Shah A. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover. *Bioresource Technology*. 2017;232:331-343. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.068.

64. Singh J., Suhag M., Dhaka A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2015;117:624-631. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.012.

65. Kumar A., Anushree, Kumar J., Bhaskar T. Utilization of lignin: a sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*. 2020;93(1):235-271. DOI: 10.1016/j.joei.2019.03.005.

66. Vidal Jr. B.C. Dien B.S., Ting K.C., Singh V. Influence of feedstock particle size on lignocellulose conversion – a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2011;164:1405-1421. DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.

67. Hoang A.T., Nguyen, X.P., Duong X.Q., Ağbulut Ü., Len C., Nguyen P.Q.P., et al. Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: characteristics and challenges. *Bioresource Technology*. 2023;385:129398. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129398.

68. DeMartini J.D., Foston M., Meng X., Jung S., Kumar R., Ragauskas A.J., et al. How chip size impacts steam pretreatment effectiveness for biological conversion of poplar wood into fermentable sugars. *Biotechnology for Biofuels*. 2015;8:209. DOI: 10.1186/s13068-015-0373-1.

69. Liu Z.-H., Qin L., Pang F., Jin M.-J., Li B.-Z., Kang Y., et al. Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover. *Industrial Crops and Products*. 2013;44:176-184. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.11.009.

70. Pitarelo A.P., da Silva T.A., Peralta-Zamora P.G., Ramos L.P. Effect of moisture content in the steam treatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Química Nova*. 2012;35(8):1502-1509. DOI: 10.1590/S0100-40422012000800003.

71. Yu Z., Zhang B., Yu F., Xu G., Song A. A real explosion: the requirement of steam explosion pretreatment. *Bioresource Technology*. 2012;121:335-341. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.055.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Гладышева Евгения Константиновна,
к.т.н., научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
evg-gladysheva@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-6567-9662

Вклад автора

Автор выполнил исследовательскую работу, на основании полученных результатов провел обобщение, подготовил рукопись к печати.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Evgenia K. Gladysheva,
Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
evg-gladysheva@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-6567-9662

Contribution of the author

The author performed the research, made a generalization on the basis of the results obtained and prepared the manuscript for publication.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

Author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by the author.

Информация о статье

Поступила в редакцию 08.05.2024.
Одобрена после рецензирования 05.06.2024.
Принята к публикации 15.06.2024.

Information about the article

The article was submitted 08.05.2024.
Approved after reviewing 05.06.2024.
Accepted for publication 15.06.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Обзорная статья
УДК 611.018.23:675.014.45:665.931.78:638.272.24:638.272.25:612.115.12:665.939.358
EDN: IKYKFL
DOI: 10.21285/achb.918

Проблемы конструирования тканеинженерных структур на основе коллагенов и некоторые подходы к их решению: обзор

И.А. Фарион✉, В.Ф. Бурдуковский

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. *Целью проведенной работы являлся анализ современных литературных источников, посвященных исследованию проблем дизайна биочернил и тканеинженерных конструкций на основе растворимых форм коллагена, включая желатин. Выбор растворимых форм коллагена в качестве биополимерной основы для биочернил и такого типа конструкций определяется их уникальной биосовместимостью, биорезорбируемостью, наличием адгезионных мест (мотивов) для связывания клеток с последующей их пролиферацией и созреванием органов или тканей. В то же время плохие механические свойства изделий из растворимых коллагенов, быстрая биодеградация, склонность к потере растворимости высоковязких растворов при хранении или увеличении pH ограничивают их применение в тканевой инженерии. Применение более стабильных низковязких коллагеновых растворов не позволяет создать размерно-стабильные тканеинженерные конструкции. Показано, что включение в состав гидрогелей на основе растворимых коллагенов различных водорастворимых биосовместимых полимерных добавок позволяет решить вышеперечисленные проблемы, а также дает возможность настраивать требуемые характеристики биочернил и тканеинженерных конструкций. Среди добавок, улучшающих их характеристики, следует выделить биополимеры: серицин и фиброин шелка, а также альгинаты и фибриноген, способные образовывать сшивки в присутствии* Ca^{2+}*. Показано, что посредством такого типа сшивок можно в еще большей степени улучшить эксплуатационные характеристики данных конструкций. Все эти биополимеры доступны как коммерческие продукты. Проведен сравнительный анализ подходов к стабилизации формы, улучшению механических свойств, а также настраиванию времени биорезорбции напечатанных тканеинженерных конструкций при созревании органа или ткани.*

Ключевые слова: *коллаген, желатин, биочернила, биопринтинг, тканевая инженерия, регенеративная медицина*

Финансирование. *Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-20057.*

Для цитирования: Фарион И.А., Бурдуковский В.Ф. Проблемы конструирования тканеинженерных структур на основе коллагенов и некоторые подходы к их решению: обзор // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 195–206. DOI: 10.21285/achb.918. EDN: IKYKFL.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Review article

Issues in the design of tissue-engineered collagen constructs and some approaches to their solution: A review

Ivan A. Farion✉, Vitalii F. Burdukovskii

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. *This review article analyzes modern literature sources on the design of bioinks and tissue-engineered constructs on the basis of soluble forms of collagen, including gelatin. The choice of soluble forms of collagen as a*

© Фарион И.А., Бурдуковский В.Ф., 2024

biopolymer basis for bioinks and this type of constructs is determined by their unique biocompatibility, bioresorbability, as well as the presence of adhesive sites (motifs) for binding cells with their subsequent proliferation and organ or tissue maturation. However, the poor mechanical properties of products derived from soluble collagens, rapid biodegradation, tendency to lose the solubility of highly viscous solutions when stored or with pH increase limit their application in tissue engineering. The use of more stable low-viscosity collagen solutions does not enable the creation of dimensionally stable tissue-engineered constructs. It is shown that the introduction of various water-soluble biocompatible polymeric additives into hydrogels on the basis of soluble collagens allows the above-mentioned problems to be solved, as well as providing a means to customize the required characteristics of bioinks and tissue-engineered constructs. The additives that improve their characteristics include biopolymers: silk sericin and fibroin, as well as alginates and fibrinogen, which can form cross-links in the presence of Ca^{2+}. This type of crosslinking is shown to further improve the performance of these constructs. All of these biopolymers are commercially available. The article comparatively analyzes approaches to stabilizing the shape, improving the mechanical properties, and adjusting the bioresorption time of 3D printed tissue-engineered constructs during organ or tissue maturation.

Keywords: *collagen, gelatin, bioinks, bioprinting, tissue engineering, regenerative medicine*

Funding. *Russian Science Foundation supported the work, grant no. 22-23-20057.*

For citation: Farion I.A., Burdukovskii V.F. Issues in the design of tissue-engineered collagen constructs and some approaches to their solution: A review. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):195-206. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.918. EDN: IKYKFL.

ВВЕДЕНИЕ

Коллагены являются одними из основных белков в составе тканей животных и человека [1]. Фундаментальная роль коллагенов в живых организмах – служить основным «упрочняющим строительным материалом», обеспечивающим необходимые механические характеристики различных органов и тканей. Основная функция коллагена I типа в органах и тканях, включая выполнение роли каркаса для клеток, заключается в придании структурной жесткости, обеспечивающей устойчивость к растягивающим или переменным растягивающе-сжимающим нагрузкам, а «рыхлого» коллагена II типа – к сжимающим нагрузкам. Таким образом, коллаген II типа служит в качестве демпфера внешних механических нагрузок, характерных для сухожилий, кожи и кровеносных сосудов.

Из всех коллагенов наиболее распространенными являются коллагены I, II и III типов, на долю которых приходится 80–85% общего содержания всех коллагенов в организме человека [2]. Содержание коллагена I типа в сухожилиях человека превалирует и составляет около 60–80%. Данный коллаген обеспечивает прочность и эластичность этой соединительной ткани [1, 3]. Коллаген I типа также является основным коллагеном кожи, составляя 80–90% всех коллагенов в этой ткани [1, 2, 4]. Белки внеклеточного матрикса (ВКМ) коллаген и эластин являются главными компонентами кровеносных сосудов и играют решающую роль в их механических характеристиках (прочность и эластичность) [5]. В целом коллагены I и III типов составляют 70 и 30% артериальной стенки [6]. Коллаген I типа также содержится в таких частях роговицы, как строма [7, 8] (примерно 75% от общего количества коллагенов). Содержание коллагена I типа в костной ткани составляет 90% от общего количества коллагенов [1]. В то же время коллаген II типа наиболее характерен для суставного хряща и составляет 90–95% от массы этой ткани у взрослого человека, являясь важным компонентом его ВКМ [1, 9, 10].

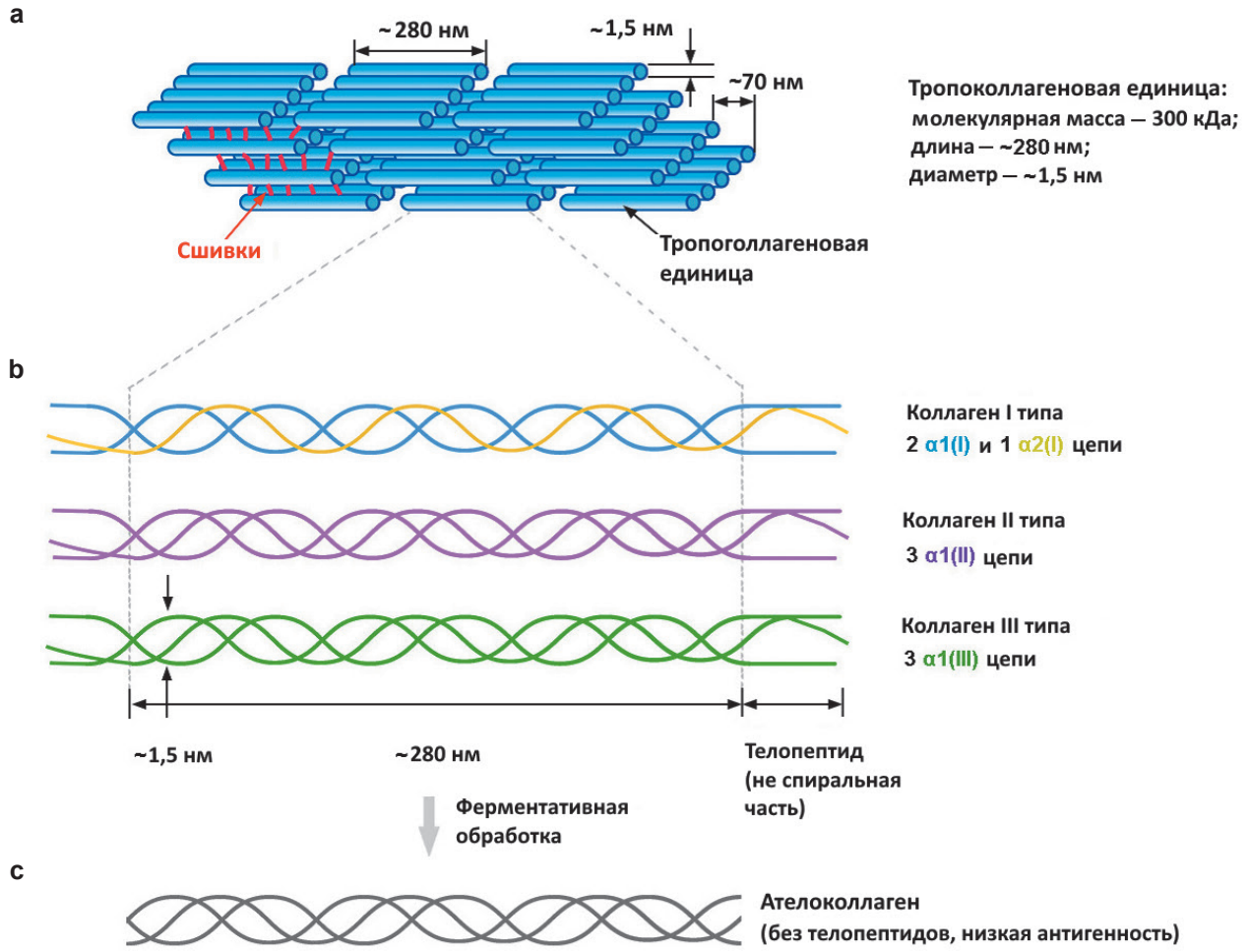
Коллагены – это тройные спиральные белки, которые образуются из гомотримеров или гетеротримеров полипептидных α-цепей. Первичная структура α-цепи содержит в основном повторяющуюся триаду Gly–X–Y, где X обычно представляет собой пролин, а Y – 4-гидроксипролин [1, 11]. Во время биосинтеза три α-полипептидные цепи самособираются *in vivo* в единицу тропоколлагена. Тропоколлагеновая единица – это прочный белок, характеризующийся длиной 300 нм, диаметром 1,5 нм и молекулярной массой ~300 кДа. Тропоколлаген формирует сначала фибриллярные нити за счет межмолекулярных сил (в основном водородных связей). Затем в присутствии соответствующих ферментов-лизилгидроксилаз между этими нитями образуются ковалентные поперечные связи-сшивки [12]. Тройная спираль коллагена I состоит из двух цепей α1(I) и одной цепи α2(I) [1, 13] (рисунок).

В то же время важно отметить, что при восстановлении поврежденного суставного хряща коллаген I типа связан с фиброзно-хрящевым фенотипом хрящевой ткани, которая часто демонстрирует смешанную морфологию, содержащую коллагены I и II типов [14].

В коллагене II типа тройная спираль состоит из трех одинаковых цепей α1(II), а третичная структура более «рыхлая», что и определяет его преобладание в хряще суставов [1].

Что касается «вспомогательного» коллагена III типа, то он действует как ковалентный модификатор в ответ на заживление поврежденного хряща. Здесь он временно играет роль когезионного связующего для формирующейся сети коллагена II типа [15]. Тройная спираль коллагена III типа собрана в основном из идентичных спиралей α1(III).

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что коллагены I, а также II и III типов являются основными биополимерами-полипептидами в жизненно важных органах и тканях человека и преобладает при этом коллаген I типа. Это послужило критериями выбора данной биополимерной матрицы в качестве базы для создания биочернил и тканеинженерных конструкций на их основе для применения в регенеративной медицине. Таким образом, целью настоящего обзора является анализ основных проблем при создании коллагеновых биочернил и тканеинженерных конструкций на их основе, а также наиболее известных подходов к их решению.



Структуры коллагенов и продуктов их расщепления [13]
Structures of collagens and their cleavage products [13]

ВНЕКЛЕТОЧНЫЙ МАТРИКС – НАТУРАЛЬНЫЙ ТКАНЕВОЙ КАРКАС (СКАФФОЛД) ДЛЯ КЛЕТОК

Важно отметить, что коллагены являются основными компонентами более 30% ВКМ, особенно коллагены I, II и III типов [1]. Например, коллагены являются основным компонентом ВКМ аортального клапана, составляя примерно 60% от общего состава в пересчете на сухую массу [16].

ВКМ секретируется клетками и окружает их в тканях. Он обеспечивает структурную поддержку клеток, поскольку его характеристики определяют характеристики жизненно важных органов и тканей. ВКМ – это чрезвычайно сложный каркас, состоящий из множества биологически активных молекул, включая протеогликаны, которые строго регулируются и имеют решающее значение для определения действия и судьбы клеток, окруженных ВКМ [1, 16].

Для дизайна тканеинженерных структур ВКМ необходимо полностью освободить от чужеродных клеток (децеллюляризировать). Децеллюляризованный ВКМ (ДВКМ) представляет собой смесь природных биополимеров, получаемых из различных тканей человека и животных, например кожи и других тканей или органов [11], с сохранением структуры. Процессы децеллюляризации могут быть физическими, химическими, биохимическими (например, ферментативными) или являться их комбинацией [11].

Хотя ДВКМ имеет значительные преимущества в сохранении специфических функций тканей и органов для использования в регенеративной медицине, ему характерны многие другие проблемы, возникающие при сложной трехмерной биопечати органов. Во-первых, трудно эффективно удалить антигенные компоненты для устранения иммунных ответов [1, 17]. Во-вторых, основными нюансами, которые нуждаются в корректировке, являются вопросы чрезвычайно плохих механических свойств, низкого разрешения конструкции, заметной усадки формы и быстрой скорости деградации [18].

Успех использования каркасов-скаффолдов для дизайна биоискусственных органов во многом зависит от того, насколько хорошо сохраняются механические свойства [1]. Например, в работах [1, 11] приводятся примеры решения проблемы неудовлетворительных механических характеристик скаффолдов путем создания межмолекулярных альдиминных с использованием глутарового альдегида или пептидных сшивок с применением конденсирующих агентов: дифенилфосфорилазида, а также системы гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и *N*-гидроксисукцинимида, но при этом вопрос токсичности данных сшивающих агентов остается открытым.

Решению вышеописанных проблем, характерных для ДВКМ, а именно созданию временных биорезорбируемых искусственных матриксов-скаффолдов с требуемыми характеристиками на основе растворимых форм коллагенов в сочетании с другими (био) полимерными добавками, посвящены нижеследующие разделы обзора.

РАСТВОРИМЫЙ КОЛЛАГЕН КАК БИОПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ДИЗАЙНА БИОЧЕРНИЛ И ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Природный коллаген представляет собой твердый труднорастворимый или нерастворимый белок. В связи с этим для создания тканеинженерных конструкций на основе биочернил необходимо переводить коллаген I типа в растворимые формы. Другими словами, необходимо разрушить тропоколлагеновые структуры (см. рисунок), состоящие из множества ковалентно сшитых друг с другом субъединиц триад коллагена с молекулярной массой около 300 кДа.

Коллаген часто экстрагируют из животных тканей с достаточно высоким его содержанием [11]. Основной подход к получению водорастворимых форм коллагена заключается в частичном разрушении надмолекулярных структур в присутствии различных химических реагентов, а также при низких температурах [19, 20]. В итоге получают растворимые формы коллагена, пригодные для дизайна изделий биомедицинского назначения.

Второй хорошо известной формой водорастворимого коллагена является желатин, который получается при частичном гидролизе коллагенсодержащего сырья в процессе более глубокого разрушения тройной коллагеновой спирали на отдельные молекулы [21]. Таким образом, желатин – это денатурированная форма коллагена, в которой происходит частичное изменение конформации молекулы коллагенового белка при сохранении порядка аминокислот и молекулярной массы отдельной *а*-спирали [22]. Например, «рыбный» желатин при низких температурах легко образует гидрогель-студень, который разжижается при 28–30 °С в результате конформационного перехода «глобула – фибрилла» [22]. Кроме того, желатин может сильно влиять на свойства других веществ, например молочного белка в кислой среде [23, 24].

Растворимые коллагены широко применяются в биочернилах [25] и имеют хорошую способность к адгезии, пролиферации и дифференцировке остеобластов, хондробластов, мезенхимальных и других стволовых клеток на пористых каркасах [26]. Они безопасны для клеток, имеют естественные участки связывания с ними [27], гидрофильны и подвергаются ферментативному расщеплению.

Поскольку коллаген I типа является главным компонентом ВКМ во многих тканях человека, существует сильный стимул для разработки на его основе биочернил [28, 29], которые можно использовать для печати трехмерных тканевых конструкций. К примеру, было показано, что коллаген I типа образует полезные структуры, связанные с функцией печени и моделированием органов [30, 31].

Коллагены I и II типов также используются в 3D-печати каркасов для восстановления хрящей и костей. Так, в источнике [32] описана инженерия зонального хряща путем биопечати гидрогелевых конструкций из коллагена II с градиентной плотностью хондроцитов. В данном случае коллаген II поддерживал фенотип хондроцитов и играл важную роль в стимулировании хондрогенной дифференцировки.

Коллагеновые гидрогели также являются идеальным материалом для формирования сосудистой сети [6]. Изменение концентрации коллагена в гидрогелях, образованных путем физического сшивания, одновременно изменяет жесткость и плотность фибрилл, влияя на размеры сосудистых просветов, выстланных эндотелиальными клетками [33].

Свойства физически сшитых коллагеновых гидрогелей сильно зависят друг от друга, поэтому трудно понять влияние того или иного свойства материала на формирование кровеносных сосудов с использованием этой гелевой системы. Термическая нестабильность коллагена, усадка после смешивания с клетками, плохие механические свойства и быстрая деградация [1] ограничивают его практическое применение в васкуляризированной биоинженерии [34].

Кроме того, на свойства кислого раствора коллагена могут легко влиять pH и температура гидрогеля, что затрудняет 3D-печать раствора коллагена в условиях окружающей среды. Это связано с тем, что молекулы коллагена в нейтральной среде имеют тенденцию собираться в гидрогель и могут быстро расщепляться коллагеназами и металлопротеиназами. В результате первичного гидролитического расщепления ферментами образуются, как правило, олигомерные фрагменты исходных макромолекул коллагена [35], которые далее легко расщепляются другими энзимами до более низкомолекулярных фрагментов вплоть до аминокислот. Все это может создать проблемы при конструировании гидрогелевых биочернил на его основе.

РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ СТАБИЛЬНОСТИ КОЛЛАГЕНОВЫХ БИОЧЕРНИЛ И ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Сочетание с другими полимерными добавками. Хотя нативный коллаген сам по себе является идеальным материалом для применения в регенеративной медицине, он один не подходит для биочернил, поскольку со временем подвергается сшивке при комнатной температуре [36]. Относительно быстрое образование водородных связей между волокнами коллагена приводит к затвердению геля. Данный факт представляет проблему для биопечати, поскольку сшивание коллагена происходит непрерывно, пока он не достигнет состояния геля, а это означает, что его трудно контролировать. Все это приводит к изменению вязкости и модуля упругости на протяжении всего процесса печати, а следовательно, и к неоднородности раствора. Основная проблема заключается в том, что структурирование коллагенового раствора часто происходит до того, как начинается формирование желаемой тканеинженерной структуры.

Пригодность коллагеновых биочернил для печати также зависит от их реологических свойств до гелеобразования, когда коллаген еще находится в фазе раствора [37]. Кроме того, по сравнению с синтетическими и другими природными гидрогелями коллаген демонстрирует более медленное гелеобразование и плохие механические свойства, что создает проблемы

для биопечати [38]. Еще одним недостатком гидрогелей коллагена I типа является уменьшение их объема при культивировании клеток внутри них [39]. Отсюда – необходимость применения низковязких растворов, и, как следствие, отсутствие возможности создания стабильных тканеинженерных конструкций.

Проблема низкой вязкости большинства коллагеновых биочернил и улучшения качества печати решается путем их комбинирования с другими полимерами [40, 41].

Среди синтетических водорастворимых полимеров следует упомянуть термочувствительные водорастворимые полиэтиленгликоль [42], поли(*N*-изопропилакриламид) [43] и Pluronic® F127 [42–44], которые являются подходящими материалами для биочернил благодаря биосовместимости, обратимому термочувствительному гелеобразованию при 10–40 °C, адгезии к поверхностям и возможностьи в широких пределах настраивать вязкость биочернил при температурах биопечати. Тем не менее, хотя синтетические полимеры и биорезорбируются *in vivo* [45–47], мы полагаем, что более предпочтительно применять в качестве добавок биополимеры (полисахариды, полипептиды), из низкомолекулярных фрагментов которых в процессе биорезорбции скаффолда будет формироваться характерный для регенерируемого органа или ткани ВКМ.

Из полисахаридных добавок, улучшающих качество биочернил при биопечати, следует отметить часто используемые альгинаты [48, 49]. Среди полипептидных добавок необходимо выделить натуральный шелк [50], в том числе шелк пауков [51], и фибрин [52, 53] – волокнистый неглобулярный белок, участвующий в свертывании крови, который образуется в результате действия протеазы тромбина на фибриноген, что вызывает его полимеризацию.

Одной из наиболее подходящих добавок для улучшения характеристик коллаген-гидрогелевых биочернил является природный шелк тутового шелкопряда *Bombyx Mori*. Этот шелк перспективен как биоматериал для тканевой инженерии благодаря своей высокой биосовместимости [54–58]. Он является волокнистым белком, состоящим из фиброина и серицина. В большинстве исследований тканевой инженерии использовался фиброин [56]. В то же время более поздние исследования отдают предпочтения также серицину [55, 57]. Кроме того, некоторые исследования представляют серицин как очень интересный биоматериал, главным образом из-за его положительного воздействия на клетки-фибробласты [58].

Комбинация водорастворимого коллагена I типа с другими полимерными биосовместимыми добавками позволяет варьировать, а также оптимизировать и в какой-то степени улучшать реологические свойства составных гидрогелевых биочернил. В то же время напечатанным тканеинженерным конструкциям в большинстве случаев требуется сохранять заданную форму, необходимые жесткость и время биорезорбции в процессе длительного созревания культур засеянных стволовых клеток [59]. Распространенным подходом к приданию этих характеристик каркасам на основе гидрогелей коллагена помимо самосборки белковых молекул [60] является создание сшитых полимерных сеток, например ферментативное сшивание растворимого фибрина в фибриноген [52]. Подобные подходы к стабилизации 3D-структур были широко адаптированы по всему миру, дублированы и применены исследователями [61, 62]. Этим подходам к стабилизации 3D-структур посредством сшивок и будет посвящен следующий раздел.

Решение проблемы стабильности формы и свойств каркасов посредством ферментативной и ионной сшивок. Из предыдущего раздела можно сделать вывод, что гидрогели на основе растворимых коллагена и желатина имеют два заметных недостатка при 3D-печати органов: одним из них является низкая механическая прочность, другим – структурная нестабильность в физиологических условиях (например, при 37 °C). При температуре выше 28 °C физические сшивающие связи в растворимых формах коллагена дезорганизуются, что приводит к нарушению целостности трехмерных структур. В связи с этим 3D-печатные структуры на их основе необходимо дополнительно укреплять для достижения стабильной структуры посредством сшивки 3D-печатных структур.

Кроме решения проблемы стабильности тканеинженерных конструкций после биопечати, биосовместимость многих процессов ферментативной сшивки [52] дополнительно решает вопросы цитотоксичности процессов фотосшивки [63], при которой воздействие ультрафиолетового излучения и свободных радикалов может быть вредным для жизнеспособности клеток.

Наглядный подход к реализации ферментативного сшивания для придания стабильности напечатанным тканеинженерным структурам был реализован в источнике [64]. Он одновременно решает проблему быстрого ферментативного сшивания с потерей текучести биочернил еще до формирования тканеинженерной структуры. Исследователи, опубликовавшие данный материал, разработали биопринтер с двумя печатающими соплами. Суть подхода заключается в том, что одна из головок насадки формирует микрокапли, содержащие стволовые клетки остеобластов высокой плотности, в гелевой среде, содержащей помимо полимерного матрикса коллагена еще и фибриноген. Вторая печатающая головка-сопло формирует капли, содержащие тромбин и $CaCl_2$ в качестве фермента-«отвердителя», при этом фибриноген образует сначала фибрин-мономер, а затем фибриновую трехмерную сетку – фибрин-полимер, аналогично процессам, описанным в работе [65], в результате чего в присутствии коллагена образуется устойчивая трехмерная структура. В процессе переноса этих микрокапель на субстрат они «прилипают» друг к другу, инициируя процесс сшивания, что позволяет образовывать микрокапли с более плотной и механически прочной консистенцией гидрогеля, а также формировать каркас, механические свойства которого наиболее похожи на нативную ткань.

Необходимо упомянуть и другие коллагеновые гидрогели, сшитые путем конъюгации коллагена с фибрином и с (фибрин)тромбином [52, 66, 67]. В числе прочего имеются примеры применения этого подхода для получения биоматериалов и трансплантации [68], а также для стабилизации 3D-биопечати кожи [69, 70].

Что касается способности к поглощению глюкозы, биодеградации и механических характеристик, то авторы источника [69] определили, что гидрогель на основе желатина и фибрина с одинаковым массовым соотношением этих компонентов является оптимальным с точки зрения данных характеристик и скорости биорезорбции.

Также в статье [71] отмечено, что композиты желатин и фибриноген, сшитые в присутствии $CaCl_2$, делают возможным созревание фибробластов кожи человека в течение 26 дней, хотя и желатин, и фибрин являются биорезорбируемыми. В то же время напечатанные конструкции демонстрировали значительную усадку в процессе созревания ткани и теряли первоначальную форму [53]. В данном случае было показано, что использование фибриногена в качестве сшивающего агента для коллагена не подходит для создания нерастворимых гидрогелевых каркасов, используемых, например, в стоматологических пломбировочных материалах.

Известно, что биочернила, содержащие карбоксилсодержащие альгинаты, можно ионно сшивать с помощью Ca^{2+} [72] аналогично биочернилам, содержащим фибриноген. В связи с этим логично было бы создать гидрогелевые биочернила, содержащие как альгинаты, так и фибриноген, в которых эти два процесса сшивки могут одновременно происходить под воздействием Ca^{2+}.

К примеру, в сложных гибридных полимерных биочернилах, состоящих из комбинаций: коллаген + альгинат + фибриноген [72] или желатин + фибриноген + альгинат [73, 74], с успехом был реализован процесс комбинированной ионной сшивки, инициируемой Ca^{2+}, с минимальной усадкой. Так, благодаря присутствию как альгината, так и фибриногена композитный гидрогель из желатина, альгината и фибриногена может быть дважды усилен путем полимеризации молекул фибриногена с использованием тромбина и сшивания молекул альгината при воздействии $CaCl_2$. После двойного химического сшивания гидрогель из желатина, альгината и фибрина обладает исключительными механическими свойствами, превосходной цитосовместимостью и исключительными физиологическими функциями. Выдающееся свойство сшитого гидрогеля из желатина, альгината и фибрина заключается в том, что все клетки и биологически активные вещества могут быть включены и напечатаны на 3D-принтере без ущерба их биологической активности.

Помимо прочего, важно отметить, что ковалентные и/или ионные сшивки в достаточной степени устраняют негативную способность желатиновых гидрогелей быстро биодеградироваться. Например, сшитые подобным образом структуры с засеянными клетками стабильны до тех пор, пока орган или ткань полностью не созреют [75, 76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышеописанное, можно сделать основной вывод о том, что процесс создания биочернил является достаточно сложным и многоэтапным. Каждый компонент в отдельности не в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым как к биочернилам, так и к тканеинженерным структурам на их основе.

Включение в состав гидрогелевых (водорастворимых) биочернил других добавок на основе (био)полимеров и агентов, образующих трехмерные сетчатые структуры, помимо основных водорастворимых биополимерных коллагеновых и/или желатиновых матриц позволяет создать гидрогелевую композицию, оптимальную с точки зрения биопечати и свойств конечных тканеинженерных структур, вполне удовлетворяющих требованиям процесса регенерации конкретного органа или ткани.

Из водорастворимых полисахаридных добавок рекомендуется использовать альгинаты, поскольку они являются коммерчески доступными и широко используемыми в регенеративной медицине биополимерами. Главным преимуществом этих добавок является их способность образовывать ионные поперечные сшивки при действии Ca^{2+}.

Из полипептидных белковых добавок в коллагеновые и желатиновые биочернила основное предпочтение следует отдавать белкам в составе шелка – серицину и фиброину, а также фибриногену, который под действием фермента тромбина в присутствии Ca^{2+} образует сшитое волокнистое производное – фибрин, улучшая физико-механические характеристики тканеинженерных конструкций и продлевая время их биорезорбции.

Дополнительно за счет создания комбинированных биочернил, содержащих в разных соотношениях с коллагеновыми и/или желатиновыми полимерными матрицами фибриноген, а также альгинаты, оба из которых сшиваются под действием Ca^{2+}, можно очень широко варьировать физико-механические свойства и скорость биорезорбции как биочернил, так и тканеинженерных конструкций на их основе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Amirrah I.N., Lokanathan Y., Zulkiflee I., Wee M.F.M.R., Motta A., Fauzi M.B. A comprehensive review on collagen type I development of biomaterials for tissue engineering: from biosynthesis to bioscaffold // Biomedicines. 2022. Vol. 10. P. 2307. DOI: 10.3390/biomedicines10092307.

2. Campos L.D., de Almeida Santos Junior V., Pimentel J.D., Carregã G.L.F., Cazarin C.B.B. Collagen supplementation in skin and orthopedic diseases: a review of the literature // Heliyon. 2023. Vol. 9, no. 4. P. e14961. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14961.

3. Hudson D.M., Archer M., Rai J., Weis M., Fernandes R.J., Eyre D.R. Age-related type I collagen modifications reveal tissue-defining differences between ligament and tendon // Matrix Biology Plus. 2021. Vol. 12. P. 100070. DOI: 10.1016/j.mbplus.2021.100070.

4. Nolte S.V., Xu W., Rennekampff H.-O., Rodemann H.P. Diversity of fibroblasts – a review on implications for skin tissue engineering // Cells Tissues Organs. 2008. Vol. 187, no. 3. P. 165–176. DOI: 10.1159/000111805.

5. Trębacz H., Barzycka A. Mechanical properties and functions of elastin: an Overview // Biomolecules. 2023. Vol. 13, no. 3. P. 574. DOI: 10.3390/biom13030574.

6. Holzapfel G.A. Collagen in arterial walls: biomechanical aspects // Collagen. Structure and mechanics / ed. P. Fratzl. New York: Springer, 2008. P. 285–324. DOI: 10.1007/978-0-387-73906-9_11.

7. Song Y., Overmass M., Fan J., Hodge C., Sutton G., Lovicu F.J., You J. Application of collagen I and IV in bioengineering transparent ocular tissues // Frontiers of Surgey. 2021. Vol. 8. P. 639500. DOI: 10.3389/fsurg.2021.639500.

8. Balters L., Reichl S. 3D bioprinting of corneal models: a review of the current state and future outlook // Journal of Tissue Engineering. 2023. Vol. 14. DOI: 10.1177/20417314231197793.

9. Kelly D.J., Crawford A., Dickinson S.C., Sims T.J., Mundy J., Hollander A.P., et al. Biochemical markers of

the mechanical quality of engineered hyaline cartilage // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2007. Vol. 18. P. 273–281. DOI: 10.1007/s10856-006-0689-2.

10. Ouyang Z., Dong L., Yao F., Wang K., Chen Y., Li S., et al. Cartilage-related collagens in osteoarthritis and rheumatoid arthritis: from pathogenesis to therapeutics // International Journal of Molecular Sciences. 2023. Vol. 24, no. 12. P. 9841. DOI: 10.3390/ijms24129841.

11. Zheng M., Wang X., Chen Y., Yue O., Bai Z., Cui B., et al. A review of recent progress on collagen-based biomaterials // Advanced Healthcare Materials. 2023. Vol. 12, no. 16. P. 2202042. DOI: 10.1002/adhm.202202042.

12. Gulevsky A.K., Shcheniavsky I.I. Collagen: structure, metabolism, production and industrial application // Biotechnologia Acta. 2020. Vol. 13, no. 5. P. 42–61. DOI: 10.15407/biotech13.05.042.

13. Gao L., Orth P., Cucchiarini M., Madry H. Effects of solid acellular type-I/III collagen biomaterials on *in vitro* and *in vivo* chondrogenesis of mesenchymal stem cells // Expert Review of Medical Devices. 2017. Vol. 14, no. 9. P. 717–732. DOI: 10.1080/17434440.2017.1368386.

14. Roberts S., Menage J., Sandell L.J., Evans E.H., Richardson J.B. Immunohistochemical study of collagen types I and II and procollagen IIA in human cartilage repair tissue following autologous chondrocyte implantation // The Knee. 2009. Vol. 16, no. 5. P. 398–404. DOI: 10.1016/j.knee.2009.02.004.

15. Wu J.-J., Weis M.A., Kim L.S., Eyre D.R. Type III collagen, a fibril network modifier in articular cartilage // The Journal of Biological Chemistry. 2010. Vol. 285, no. 24. P. 18537–18544. DOI: 10.1074/jbc.M110.112904.

16. LeBar K., Wang Z. Extracellular matrix in cardiac tissue mechanics and physiology: role of collagen accumulation // Extracellular matrix – developments and therapeutics / eds R. Sashank Madhurapantula, P.R.O.J. Orgel, Z. Loewy. IntechOpen, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.96585.

17. Tan J., Zhang Q.-Y., Huang L.-P., Huang K., Xie H.-Q. Decellularized scaffold and its elicited immune response towards the host: the underlying mechanism and means of immunomodulatory modification // Biomaterials Science. 2021. Vol. 9. P. 4803–4820. DOI: 10.1039/d1bm00470k.

18. Hu Y., Liu L., Dan W., Dan N., Gu Z., Yu X. Synergistic effect of carbodiimide and dehydrothermal crosslinking on acellular dermal matrix // International Journal of Biological Macromolecules. 2013. Vol. 55. P. 221–230. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.01.009.

19. Blidi O.E., Omari N.E., Balahbib A., Ghchime R., El Menyiy N., Ibrahimi A., et al. Extraction methods, characterization and biomedical applications of collagen: a review // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2021. Vol. 11, no. 5. P. 13587–13613. DOI: 10.33263/BRIAC115.1358713613.

20. Oslan S.N.H., Li C.X., Shapawi R., Mokhtar R.A.M., Noordin W.N.M., Huda N. Extraction and characterization of bioactive fish by-product collagen as promising for potential wound healing agent in pharmaceutical applications: current trend and future perspective // International Journal of Food Science. 2022. P. 9437878. DOI: 10.1155/2022/9437878.

21. Alipal J., Mohd Pu'ad N.A.S., Lee T.C., Nayan N.H.M., Sahari N., Basri H., et al. A review of gelatin: properties, sources, process, applications, and commercialization // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 42, no. 1. P. 240–250. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.922.

22. Якубова О.С., Бекешева А.А. Научное обоснование физических свойств рыбного желатина // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2018. N 3. С. 132–140. DOI: 10.24143/2073-5529-2017-3-132-140. EDN: XYZDKH.

23. Pang Z., Deeth H., Sharma R., Bansal N. Effect of addition of gelatin on the rheological and microstructural properties of acid milk protein gels // Food Hydrocolloids. 2015. Vol. 43. P. 340–351. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.06.005.

24. Pang Z., Luo Y., Ma P., Chen C., Liu X. Fundamental understanding of the role of gelatin in stabilizing milk protein systems during acidification // LWT. 2022. Vol. 172. P. 114187. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.114187.

25. Nagel T., Kelly D.J. The composition of engineered cartilage at the time of implantation determines the likelihood of regenerating tissue with a normal collagen architecture // Tissue Engineering. Part A. 2013. Vol. 19, no. 7-8. P. 824–833. DOI: 10.1089/ten.tea.2012.0363.

26. Yannas I.V., Tzeranis D.S., Harley B.A., So P.T.C. Biologically active collagen-based scaffolds: advances in processing and characterization // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2010. Vol. 368. P. 2123–2139. DOI: 10.1098/rsta.2010.0015.

27. Drzewiecki K.E., Malavade J.N., Ahmed I., Lowe C.J., Shreiber D.I. A thermoreversible, photocrosslinkable collagen bio-ink for free-form fabrication of scaffolds for regenerative medicine // Technology. 2017. Vol. 5, no. 4. P. 185–195. DOI: 10.1142/S2339547817500091.

28. Li Z., Ruan C., Niu X. Collagen-based bioinks for regenerative medicine: fabrication, application and prospective // Medicine in Novel Technology and Devices. 2023. Vol. 17. P. 100211. DOI: 10.1016/j.medntd.2023.100211.

29. Marques C.F., Diogo G.S., Pina S., Oliveira J.M., Silva T.H., Reis R.L. Collagen-based bioinks for hard tissue engineering applications: a comprehensive review // Journal of Materials Science. Materials in Medicine. 2019. Vol. 30. P. 32. DOI: 10.1007/s10856-019-6234-x.

30. No D.Y., Lee K.-H., Lee J., Lee S.-H. 3D liver models on a microplatform: well-defined culture, engineering of liver tissue and liver-on-a-chip // Lab on a Chip. 2015. Vol. 15. P. 3822–3837. DOI: 10.1039/c5lc00611b.

31. Ren X., Wang F., Chen C., Gong X., Yin L., Yang L. Engineering zonal cartilage through bioprinting collagen type II hydrogel constructs with biomimetic chondrocyte density gradient // BMC Musculoskeletal Disorders. 2016. Vol. 17. P. 301. DOI: 10.1186/s12891-016-1130-8.

32. McCoy M.G., Seo B.R., Choi S., Fischbach C. Collagen I hydrogel microstructure and composition conjointly regulate vascular network formation // Acta Biomaterialia. 2016. Vol. 44. P. 200–208. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.08.028.

33. Mauney J.R., Nguyen T., Gillen K., Kirker-Head C., Gimble J.M., Kaplan D.L. Engineering adipose-like tissue *in vitro* and *in vivo* utilizing human bone marrow and adipose-derived mesenchymal stem cells with silk fibroin 3D scaffolds // Biomaterials. 2007. Vol. 28, no. 35. P. 5280–5290. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.08.017.

34. Skardal A., Atala A. Biomaterials for integration with 3-D bioprinting // Annals of Biomedical Engineering. 2015. Vol. 43, no. 3. P. 730–746. DOI: 10.1007/s10439-014-1207-1.

35. Shingleton W.D., Cawston T.E., Hodges D.J., Brick P. Collagenase: a key enzyme in collagen turnover // Biochemistry and Cell Biology. 1996. Vol. 74, no. 6. P. 759–775. DOI: 10.1139/o96-083.

36. Diamantides N., Wang L., Pruiksma T., Siemiatkoski J., Dugopolski C., Shortkroff S., et al. Correlating rheological

properties and printability of collagen bioinks: the effects of riboflavin photocrosslinking and pH // Biofabrication. 2017. Vol. 9, no. 3. P. 034102. DOI: 10.1088/1758-5090/aa780f.

37. Murphy S.V., Skardal A., Atala A. Evaluation of hydrogels for bio-printing applications // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2013. Vol. 101A. P. 272–284. DOI: 10.1002/jbm.a.34326.

38. Helary C., Bataille I., Abed A., Illoul C., Anglo A., Louedec L., et al. Concentrated collagen hydrogels as dermal substitutes // Biomaterials. 2010. Vol. 31, no. 3. P. 481–490. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.073.

39. Yang X., Lu Z., Wu H., Li W., Zheng L., Zhao J. Collagen-alginate as bioink for three-dimensional (3D) cell printing based cartilage tissue engineering // Materials Science & Engineering: C. 2018. Vol. 83. P. 195–201. DOI: 10.1016/j.msec.2017.09.002.

40. Kreimendahl F., Köpf M., Thiebes A.L., Duarte Campos D.F., Blaeser A., Schmitz-Rode T., et al. Three-dimensional printing and angiogenesis: tailored agarose-type I collagen blends comprise three-dimensional printability and angiogenesis potential for tissue-engineered substitutes // Tissue Engineering. Part C: Methods. 2017. Vol. 23, no. 10. P. 604–615. DOI: 10.1089/ten.TEC.2017.0234.

41. Blaeser A., Heilshorn S.C., Duarte Campos D.F. Smart bioinks as *de novo* building blocks to bioengineer living tissues // Gels. 2019. Vol. 5, no. 2. P. 29. DOI: 10.3390/gels5020029.

42. Montero F.E., Rezende R.A., da Silva J.V.L., Sabino M.A. Development of a smart bioink for bioprinting applications // Frontiers in Mechanical Engineering. 2019. Vol. 5. P. 56. DOI: 10.3389/fmech.2019.00056.

43. Chang C.C., Boland E.D., Williams S.K., Hoying J.B. Direct-write bioprinting three-dimensional biohybrid systems for future regenerative therapies // Journal of Biomedical Materials Research. Part B. Applied Biomaterials. 2011. Vol. 98B, no. 1. P. 160–170. DOI: 10.1002/jbm.b.31831.

44. Martelli A., Bellucci D., Cannillo V. Additive manufacturing of polymer/bioactive glass scaffolds for regenerative medicine: a review // Polymers. 2023. Vol. 15, no. 11. P. 2473. DOI: 10.3390/polym15112473.

45. Rodriguez-Rivera G.J., Green M., Shah V., Leyendecker K., Cosgriff-Hernandez E. A user's guide to degradation testing of polyethylene glycol-based hydrogels: From *in vitro* to *in vivo* studies // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2023. P. 1–13. DOI: 10.1002/jbm.a.37609.

46. Cui Z., Lee B.H., Pauken C., Vernon B.L. Degradation, cytotoxicity, and biocompatibility of NIPAAm-based thermosensitive, injectable, and bioresorbable polymer hydrogels // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2011. Vol. 98A, no. 2. P. 159–166. DOI: 10.1002/jbm.a.33093.

47. Diniz I.M.A, Chen C., Xu X., Ansari S., Zadeh H.H., Marques M.M., et al. Pluronic F-127 hydrogel as a promising scaffold for encapsulation of dental-derived mesenchymal stem cells // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2015. Vol. 26. P. 153. DOI: 10.1007/s10856-015-5493-4.

48. Cheng L., Yao B., Hu T., Cui X., Shu X., Tang S., et al. Properties of an alginate-gelatin-based bioink and its potential impact on cell migration, proliferation, and differentiation // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 135. P. 1107–1113. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.017.

49. Liu C., Lewin Mejia D., Chiang B., Luker K.E., Luker G.D. Hybrid collagen alginate hydrogel as a platform for 3D tumor spheroid invasion // Acta Biomaterialia. 2018. Vol. 75. P. 213–225. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.06.003.

50. Zhang X., Zhai C., Fei H., Liu Y., Wang Z., Luo C., et al. Composite silk-extracellular matrix scaffolds for enhanced chondrogenesis of mesenchymal stem cells // Tissue Engineering. Part C: Methods. 2018. Vol. 24, no. 11. P. 645–658. DOI: 10.1089/ten.TEC.2018.0199.

51. Steiner D., Lang G., Fischer L., Winkler S., Fey T., Greil P., et al. Intrinsic vascularization of recombinant eADF4(C16) spider silk matrices in the arteriovenous loop model // Tissue Engineering. Part A. 2019. Vol. 25, no. 21-22. P. 1504–1513. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0360.

52. Sanz-Horta R., Matesanz A., Gallardo A., Reinecke H., Jorcano J.L., Acedo P., et al. Technological advances in fibrin for tissue engineering // Journal of Tissue Engineering. 2023. Vol. 14. DOI: 10.1177/20417314231190288.

53. Duarte Campos D.F., Zhang S., Kreimendahl F., Köpf M., Fischer H., Vogt M., et al. Hand-held bioprinting for *de novo* vascular formation applicable to dental pulp regeneration // Connective Tissue Research. 2019. Vol. 61, no. 2. P. 205–215. DOI: 10.1080/03008207.2019.1640217.

54. Affas S., Schäfer F.M., Algarrahi K., Cristofaro V., Sullivan M.P., Yang X., et al. Augmentation cystoplasty of diseased porcine bladders with bi-layer silk fibroin grafts // Tissue Engineering. Part A. 2019. Vol. 25, no. 11-12. P. 855–866. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0113.

55. Saad M., El-Samad L.M., Gomaa R.A., Augustyniak M., Hassan M.A. A comprehensive review of recent advances in silk sericin: extraction approaches, structure, biochemical characterization, and biomedical applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 250. P. 126067. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126067.

56. Cai H., Wu B., Li Y., Liu Y., Shi L., Gong L., et al. Local delivery of silk-cellulose incorporated with stromal cell-derived factor-1α functionally improves the uterus repair // Tissue Engineering. Part A. 2019. Vol. 25, no. 21-22. P. 1514–1526. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0283.

57. Sapru S., Das S., Mandal M., Ghosh A.K., Kundu S.C. Nonmulberry silk protein sericin blend hydrogels for skin tissue regeneration – *in vitro* and *in vivo* // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 137. P. 545–553. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.121.

58. Arango M.C., Montoya Y., Peresin M.S., Bustamante J., Álvarez-López C. Silk sericin as a biomaterial for tissue engineering: a review // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2020. Vol. 70, no. 16. P. 1115–1129. DOI: 10.1080/00914037.2020.1785454.

59. Urech L., Bittermann A.G., Hubbell J.A., Hall H. Mechanical properties, proteolytic degradability and biological modifications affect angiogenic process extension into native and modified fibrin matrices *in vitro* // Biomaterials. 2005. Vol. 26, no. 12. P. 1369–1379. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.045.

60. Zhu S., Yuan Q., Yin T., You J., Gu Z., Xiong S., et al. Self-assembly of collagen-based biomaterials: preparation, characterizations and biomedical applications // Journal of Materials Chemistry. B. 2018. Vol. 6, no. 18. P. 2650–2676. DOI: 10.1039/c7tb02999c.

61. Kolesky D.B., Homan K.A., Skylar-Scott M.A., Lewis J.A. Three-dimensional bioprinting of thick vascularized tissues // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2016. Vol. 113. P. 3179–3184. DOI: 10.1073/pnas.1521342113.

62. Moreira Teixeira L.S., Feijen J., van Blitterswijk C.A., Dijkstra P.J., Karperien M. Enzyme-catalyzed crosslinkable hydrogels: emerging strategies for tissue engineering // Biomaterials. 2012. Vol. 33, no. 5. P. 1281–1290. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.10.067.

63. Zhao D., Tie C., Cheng B., Yang S., Wang X., Sun Z., et al. Effect of altering photocrosslinking conditions on the physical properties of alginate gels and the survival of photoencapsulated cells // Polymer Degradation and Stability. 2020. Vol. 179. P. 109297. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109297.

64. Da Conceicao Ribeiro R., Pal D., Ferreira A.M., Gentile P., Benning M., Dalgarno K. Reactive jet impingement bioprinting of high cell density gels for bone microtissue fabrication // Biofabrication. 2019. Vol. 11. P. 015014. DOI: 10.1088/1758-5090/aaf625.

65. Weisel J.W., Litvinov R.I. Mechanisms of fibrin polymerization and clinical implications // Blood. 2013. Vol. 121, no. 10. P. 1712–1719. DOI: 10.1182/blood-2012-09-306639.

66. Rao R.R., Peterson A.W., Ceccarelli J., Putnam A.J., Stegemann J.P. Matrix composition regulates three-dimensional network formation by endothelial cells and mesenchymal stem cells in collagen/fibrin materials // Angiogenesis. 2012. Vol. 15. P. 253–264. DOI: 10.1007/s10456-012-9257-1.

67. Sorkio A., Koch L., Koivusalo L., Deiwick A., Miettinen S., Chichkov B., et al. Human stem cell based corneal tissue mimicking structures using laser-assisted 3D bioprinting and functional bioinks // Biomaterials. 2018. Vol. 171. P. 57–71. DOI: j.biomaterials.2018.04.034.

68. Milazzo G., Ardigo D., Toschi M., Matuska S., Rama P., de Luca M., et al. Holoclar: first of its kind in more ways than one // Cell & Gene Therapy Insights. 2016. Vol. 2, no. 2. P. 183–197. DOI: 10.18609/cgti.2016.023.

69. Hakam M.S., Imani R., Abolfathi N., Fakhrzadeh H., Sharifi A.M. Evaluation of fibrin-gelatin hydrogel as bio-paper for application in skin bioprinting: an *in-vitro* study // Bio-medical Materials and Engineering. 2016. Vol. 27, no. 6. P. 669–682. DOI: 10.3233/BME-161617.

70. Cubo N., Garcia M., del Cañizo J.F., Velasco D., Jorcano J.L. 3D bioprinting of functional human skin: production and *in vivo* analysis // Biofabrication. 2017. Vol. 9. P. 015006. DOI: 10.1088/1758-5090/9/1/015006.

71. Choi Y.-J., Yi H.-G., Kim S.-W., Cho D.-W. 3D cell printed tissue analogues: a new platform for theranostics // Theranostics. 2017. Vol. 7, no. 12. P. 3118–3137. DOI: 10.7150/thno.19396.

72. Montalbano G., Toumpaniari S., Popov A., Duan P., Chen J., Dalgarno K., et al. Synthesis of bioinspired collagen/alginate/fibrin based hydrogels for soft tissue engineering // Materials Science & Engineering C. 2018. Vol. 91. P. 236–246. DOI: 10.1016/j.msec.2018.04.101.

73. He K., Wang X. Rapid prototyping of tubular polyurethane and cell/hydrogel constructs // Journal of Bioactive and Compatible Polymers. 2011. Vol. 26, no. 4. P. 363–374. DOI: 10.1177/0883911511412553.

74. Xu M., Van Y., Liu H., Yag Y., Wang X. Controlled adipose-derived stromal cells differentiation into adipose and endothelial cells in a 3D structure established by cell-assembly technique // Journal of Bioactive and Compatible Polymers. 2009. Vol. 24, no. 1s. P. 31–47. DOI: 10.1177/0883911509102794.

75. Wang X., Yan Y., Zhang R. Rapid prototyping as tool for manufacturing bioartificial livers // Trends in Biotechnology. 2007. Vol. 25, no. 11. P. 505–513. DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.08.010.

76. Wang X. Intelligent freeform manufacturing of complex organs // Artificial Organs. 2012. Vol. 36, no. 11. P. 951–961. DOI: 10.1111/j.1525-1594.2012.01499.x.

REFERENCES

1. Amirrah I.N., Lokanathan Y., Zulkiflee I., Wee M.F.M.R., Motta A., Fauzi M.B. A comprehensive review on collagen type I development of biomaterials for tissue engineering: from biosynthesis to bioscaffold. *Biomedicines*. 2022;10:2307. DOI: 10.3390/biomedicines10092307.

2. Campos L.D., de Almeida Santos Junior V., Pimentel J.D., Carregã G.L.F., Cazarin C.B.B. Collagen supplementation in skin and orthopedic diseases: a review of the literature. *Heliyon*. 2023;9(4):e14961. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14961.

3. Hudson D.M., Archer M., Rai J., Weis M., Fernandes R.J., Eyre D.R. Age-related type I collagen modifications reveal tissue-defining differences between ligament and tendon. *Matrix Biology Plus*. 2021;12:100070. DOI: 10.1016/j.mbplus.2021.100070.

4. Nolte S.V., Xu W., Rennekampff H.-O., Rodemann H.P. Diversity of fibroblasts – a review on implications for skin tissue engineering. *Cells Tissues Organs*. 2008;187(3):165-176. DOI: 10.1159/000111805.

5. Trębacz H., Barzycka A. Mechanical properties and functions of elastin: an Overview. *Biomolecules*. 2023;13(3):574. DOI: 10.3390/biom13030574.

6. Holzapfel G.A. Collagen in arterial walls: biomechanical aspects. In: Fratzl P. (ed.). *Collagen. Structure and mechanics*. New York: Springer; 2008, p. 285-324. DOI: 10.1007/978-0-387-73906-9_11.

7. Song Y., Overmass M., Fan J., Hodge C., Sutton G., Lovicu F.J., You J. Application of collagen I and IV in bioengineering transparent ocular tissues. *Frontiers of Surgey*. 2021;8:639500. DOI: 10.3389/fsurg.2021.639500.

8. Balters L., Reichl S. 3D bioprinting of corneal models: a review of the current state and future outlook. *Journal of Tissue Engineering*. 2023;14. DOI: 10.1177/20417314231197793.

9. Kelly D.J., Crawford A., Dickinson S.C., Sims T.J., Mundy J., Hollander A.P., et al. Biochemical markers of the mechanical quality of engineered hyaline cartilage. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2007;18:273-281. DOI: 10.1007/s10856-006-0689-2.

10. Ouyang Z., Dong L., Yao F., Wang K., Chen Y., Li S., et al. Cartilage-related collagens in osteoarthritis and rheumatoid arthritis: from pathogenesis to therapeutics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(12):9841. DOI: 10.3390/ijms24129841.

11. Zheng M., Wang X., Chen Y., Yue O., Bai Z., Cui B., et al. A review of recent progress on collagen-based biomaterials. *Advanced Healthcare Materials*. 2023;12(16):2202042. DOI: 10.1002/adhm.202202042.

12. Gulevsky A.K., Shcheniavsky I.I. Collagen: structure, metabolism, production and industrial application. *Biotechnologia Acta*. 2020;13(5):42-61. DOI: 10.15407/biotech13.05.042.

13. Gao L., Orth P., Cucchiarini M., Madry H. Effects of solid acellular type-I/III collagen biomaterials on *in vitro* and *in vivo* chondrogenesis of mesenchymal stem cells.

Expert Review of Medical Devices. 2017;14(9):717-732. DOI: 10.1080/17434440.2017.1368386.

14. Roberts S., Menage J., Sandell L.J., Evans E.H., Richardson J.B. Immunohistochemical study of collagen types I and II and procollagen IIA in human cartilage repair tissue following autologous chondrocyte implantation. *The Knee*. 2009;16(5):398-404. DOI: 10.1016/j.knee.2009.02.004.

15. Wu J.-J., Weis M.A., Kim L.S., Eyre D.R. Type III collagen, a fibril network modifier in articular cartilage. *The Journal of Biological Chemistry*. 2010;285(24):18537-18544. DOI: 10.1074/jbc.M110.112904.

16. LeBar K., Wang Z. Extracellular matrix in cardiac tissue mechanics and physiology: role of collagen accumulation. In: Sashank Madhurapantula R., Orgel P.R.O.J., Loewy Z. (eds). *Extracellular matrix – developments and therapeutics*. IntechOpen; 2021. DOI: 10.5772/intechopen.96585.

17. Tan J., Zhang Q.-Y., Huang L.-P., Huang K., Xie H.-Q. Decellularized scaffold and its elicited immune response towards the host: the underlying mechanism and means of immunomodulatory modification. *Biomaterials Science*. 2021;9:4803-4820. DOI: 10.1039/d1bm00470k.

18. Hu Y., Liu L., Dan W., Dan N., Gu Z., Yu X. Synergistic effect of carbodiimide and dehydrothermal crosslinking on acellular dermal matrix. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;55:221-230. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.01.009.

19. Blidi O.E., Omari N.E., Balahbib A., Ghchime R., El Menyiy N., Ibrahimi A., et al. Extraction methods, characterization and biomedical applications of collagen: a review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021;11(5):13587-13613. DOI: 10.33263/BRIAC115.1358713613.

20. Oslan S.N.H., Li C.X., Shapawi R., Mokhtar R.A.M., Noordin W.N.M., Huda N. Extraction and characterization of bioactive fish by-product collagen as promising for potential wound healing agent in pharmaceutical applications: current trend and future perspective. *International Journal of Food Science*. 2022;9437878. DOI: 10.1155/2022/9437878.

21. Alipal J., Mohd Pu'ad N.A.S., Lee T.C., Nayan N.H.M., Sahari N., Basri H., et al. A review of gelatin: properties, sources, process, applications, and commercialisation. *Materials Today: Proceedings*. 2021;42(1):240-250. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.922.

22. Iakubova O.S., Bekesheva A.A. Scientific substantiation of physical properties of fish gelatin. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Fishing Industry*. 2018;3:132-140. (In Russian). DOI: 10.24143/2073-5529-2017-3-132-140. EDN: XYZDKH.

23. Pang Z., Deeth H., Sharma R., Bansal N. Effect of addition of gelatin on the rheological and microstructural properties of acid milk protein gels. *Food Hydrocolloids*. 2015;43:340-351. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.06.005.

24. Pang Z., Luo Y., Ma P., Chen C., Liu X. Fundamental understanding of the role of gelatin in stabilizing milk protein systems during acidification. *LWT*. 2022;172:114187. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.114187.

25. Nagel T., Kelly D.J. The composition of engineered cartilage at the time of implantation determines the likelihood of regenerating tissue with a normal collagen architecture. *Tissue Engineering. Part A*. 2013;19(7-8):824-833. DOI: 10.1089/ten.tea.2012.0363.

26. Yannas I.V., Tzeranis D.S., Harley B.A., So P.T.C. Biologically active collagen-based scaffolds: advances in processing and characterization. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2010;368;2123-2139. DOI: 10.1098/rsta.2010.0015.

27. Drzewiecki K.E., Malavade J.N., Ahmed I., Lowe C.J., Shreiber D.I. A thermoreversible, photocrosslinkable collagen bio-ink for free-form fabrication of scaffolds for regenerative medicine. *Technology*. 2017;5(4):185-195. DOI: 10.1142/S2339547817500091.

28. Li Z., Ruan C., Niu X. Collagen-based bioinks for regenerative medicine: fabrication, application and prospective. *Medicine in Novel Technology and Devices*. 2023;17: 100211. DOI: 10.1016/j.medntd.2023.100211.

29. Marques C.F., Diogo G.S., Pina S., Oliveira J.M., Silva T.H., Reis R.L. Collagen-based bioinks for hard tissue engineering applications: a comprehensive review. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. 2019;30:32. DOI: 10.1007/s10856-019-6234-x.

30. No D.Y., Lee K.-H., Lee J., Lee S.-H. 3D liver models on a microplatform: well-defined culture, engineering of liver tissue and liver-on-a-chip. *Lab on a Chip*. 2015;15:3822-3837. DOI: 10.1039/c5lc00611b.

31. Ren X., Wang F., Chen C., Gong X., Yin L., Yang L. Engineering zonal cartilage through bioprinting collagen type II hydrogel constructs with biomimetic chondrocyte density gradient. *BMC Musculoskeletal Disorders*. 2016;17:301. DOI: 10.1186/s12891-016-1130-8.

32. McCoy M.G., Seo B.R., Choi S., Fischbach C. Collagen I hydrogel microstructure and composition conjointly regulate vascular network formation. *Acta Biomaterialia*. 2016;44:200-208. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.08.028.

33. Mauney J.R., Nguyen T., Gillen K., Kirker-Head C., Gimble J.M., Kaplan D.L. Engineering adipose-like tissue *in vitro* and *in vivo* utilizing human bone marrow and adipose-derived mesenchymal stem cells with silk fibroin 3D scaffolds. *Biomaterials*. 2007;28(35):5280-5290. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.08.017.

34. Skardal A., Atala A. Biomaterials for integration with 3-D bioprinting. *Annals of Biomedical Engineering*. 2015;43(3):730-746. DOI: 10.1007/s10439-014-1207-1.

35. Shingleton W.D., Cawston T.E., Hodges D.J., Brick P. Collagenase: a key enzyme in collagen turnover. *Biochemistry and Cell Biology*. 1996;74(6):759-775. DOI: 10.1139/o96-083.

36. Diamantides N., Wang L., Pruiksma T., Siemiatkoski J., Dugopolski C., Shortkroff S., et al. Correlating rheological properties and printability of collagen bioinks: the effects of riboflavin photocrosslinking and pH. *Biofabrication*. 2017;9(3):034102. DOI: 10.1088/1758-5090/aa780f.

37. Murphy S.V., Skardal A., Atala A. Evaluation of hydrogels for bio-printing applications. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 2013;101A:272-284. DOI: 10.1002/jbm.a.34326.

38. Helary C., Bataille I., Abed A., Illoul C., Anglo A., Louedec L., et al. Concentrated collagen hydrogels as dermal substitutes. *Biomaterials*. 2010;31(3):481-490. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.073.

39. Yang X., Lu Z., Wu H., Li W., Zheng L., Zhao J. Collagen-alginate as bioink for three-dimensional (3D) cell printing based cartilage tissue engineering. *Materials Science & Engineering: C*. 2018;83:195-201. DOI: 10.1016/j.msec.2017.09.002.

40. Kreimendahl F., Köpf M., Thiebes A.L., Duarte Campos D.F., Blaeser A., Schmitz-Rode T., et al. Three-dimensional printing and angiogenesis: tailored agarose-type I collagen blends comprise three-dimensional printability and

angiogenesis potential for tissue-engineered substitutes. *Tissue Engineering. Part C: Methods.* 2017;23(10):604-615. DOI: 10.1089/ten.TEC.2017.0234.

41. Blaeser A., Heilshorn S.C., Duarte Campos D.F. Smart bioinks as *de novo* building blocks to bioengineer living tissues. *Gels.* 2019;5(2):29. DOI: 10.3390/gels5020029.

42. Montero F.E., Rezende R.A., da Silva J.V.L., Sabino M.A. Development of a smart bioink for bioprinting applications. *Frontiers in Mechanical Engineering.* 2019;5:56. DOI: 10.3389/fmech.2019.00056.

43. Chang C.C., Boland E.D., Williams S.K., Hoying J.B. Direct-write bioprinting three-dimensional biohybrid systems for future regenerative therapies. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B. Applied Biomaterials*. 2011;98B(1):160-170. DOI: 10.1002/jbm.b.31831.

44. Martelli A., Bellucci D., Cannillo V. Additive manufacturing of polymer/bioactive glass scaffolds for regenerative medicine: a review. *Polymers*. 2023;15(11):2473. DOI: 10.3390/polym15112473.

45. Rodriguez-Rivera G.J., Green M., Shah V., Leyendecker K., Cosgriff-Hernandez E. A user's guide to degradation testing of polyethylene glycol-based hydrogels: From *in vitro* to *in vivo* studies. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A.* 2023:1-13. DOI: 10.1002/jbm.a.37609.

46. Cui Z., Lee B.H., Pauken C., Vernon B.L. Degradation, cytotoxicity, and biocompatibility of NIPAAm-based thermosensitive, injectable, and bioresorbable polymer hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 2011;98A(2):159-166. DOI: 10.1002/jbm.a.33093.

47. Diniz I.M.A, Chen C., Xu X., Ansari S., Zadeh H.H., Marques M.M., et al. Pluronic F-127 hydrogel as a promising scaffold for encapsulation of dental-derived mesenchymal stem cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2015;26:153. DOI: 10.1007/s10856-015-5493-4.

48. Cheng L., Yao B., Hu T., Cui X., Shu X., Tang S., et al. Properties of an alginate-gelatin-based bioink and its potential impact on cell migration, proliferation, and differentiation. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2019;135:1107-1113. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.017.

49. Liu C., Lewin Mejia D., Chiang B., Luker K.E., Luker G.D. Hybrid collagen alginate hydrogel as a platform for 3D tumor spheroid invasion. *Acta Biomaterialia.* 2018;75:213-225. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.06.003.

50. Zhang X., Zhai C., Fei H., Liu Y., Wang Z., Luo C., et al. Composite silk-extracellular matrix scaffolds for enhanced chondrogenesis of mesenchymal stem cells. *Tissue Engineering. Part C: Methods.* 2018;24(11):645-658. DOI: 10.1089/ten.TEC.2018.0199.

51. Steiner D., Lang G., Fischer L., Winkler S., Fey T., Greil P., et al. Intrinsic vascularization of recombinant eADF4(C16) spider silk matrices in the arteriovenous loop model. *Tissue Engineering. Part A.* 2019;25(21-22):1504-1513. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0360.

52. Sanz-Horta R., Matesanz A., Gallardo A., Reinecke H., Jorcano J.L., Acedo P., et al. Technological advances in fibrin for tissue engineering. *Journal of Tissue Engineering*. 2023;14. DOI: 10.1177/20417314231190288.

53. Duarte Campos D.F., Zhang S., Kreimendahl F., Köpf M., Fischer H., Vogt M., et al. Hand-held bioprinting for *de novo* vascular formation applicable to dental pulp regeneration. *Connective Tissue Research*. 2019;61(2):205-215. DOI: 10.1080/03008207.2019.1640217.

54. Affas S., Schäfer F.M., Algarrahi K., Cristofaro V., Sullivan M.P., Yang X., et al. Augmentation cystoplasty of diseased porcine bladders with bi-layer silk fibroin grafts. *Tissue Engineering. Part A.* 2019;25(11-12):855-866. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0113.

55. Saad M., El-Samad L.M., Gomaa R.A., Augustyniak M., Hassan M.A. A comprehensive review of recent advances in silk sericin: extraction approaches, structure, biochemical characterization, and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2023;250:126067. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126067.

56. Cai H., Wu B., Li Y., Liu Y., Shi L., Gong L., et al. Local delivery of silk-cellulose incorporated with stromal cell-derived factor-1α functionally improves the uterus repair. *Tissue Engineering. Part A*. 2019;25(21-22):1514-1526. DOI: 10.1089/ten.TEA.2018.0283.

57. Sapru S., Das S., Mandal M., Ghosh A.K., Kundu S.C. Nonmulberry silk protein sericin blend hydrogels for skin tissue regeneration – *in vitro* and *in vivo*. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2019;137:545-553. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.121.

58. Arango M.C., Montoya Y., Peresin M.S., Bustamante J., Álvarez-López C. Silk sericin as a biomaterial for tissue engineering: a review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2020;70(16):1115-1129. DOI: 10.1080/00914037.2020.1785454.

59. Urech L., Bittermann A.G., Hubbell J.A., Hall H. Mechanical properties, proteolytic degradability and biological modifications affect angiogenic process extension into native and modified fibrin matrices *in vitro*. *Biomaterials.* 2005;26(12):1369-1379. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.045.

60. Zhu S., Yuan Q., Yin T., You J., Gu Z., Xiong S., et al. Self-assembly of collagen-based biomaterials: preparation, characterizations and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry. B*. 2018;6(18):2650-2676. DOI: 10.1039/c7tb02999c.

61. Kolesky D.B., Homan K.A., Skylar-Scott M.A., Lewis J.A. Three-dimensional bioprinting of thick vascularized tissues. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016;113:3179-3184. DOI: 10.1073/pnas.1521342113.

62. Moreira Teixeira L.S., Feijen J., van Blitterswijk C.A., Dijkstra P.J., Karperien M. Enzyme-catalyzed crosslinkable hydrogels: emerging strategies for tissue engineering. *Biomaterials*. 2012;33(5):1281-1290. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.10.067.

63. Zhao D., Tie C., Cheng B., Yang S., Wang X., Sun Z., et al. Effect of altering photocrosslinking conditions on the physical properties of alginate gels and the survival of photoencapsulated cells. *Polymer Degradation and Stability.* 2020;179:109297. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109297.

64. Da Conceicao Ribeiro R., Pal D., Ferreira A.M., Gentile P., Benning M., Dalgarno K. Reactive jet impingement bioprinting of high cell density gels for bone microtissue fabrication. *Biofabrication.* 2019;11:015014. DOI: 10.1088/1758-5090/aaf625.

65. Weisel J.W., Litvinov R.I. Mechanisms of fibrin polymerization and clinical implications. *Blood*. 2013;121(10):1712-1719. DOI: 10.1182/blood-2012-09-306639.

66. Rao R.R., Peterson A.W., Ceccarelli J., Putnam A.J., Stegemann J.P. Matrix composition regulates three-dimensional network formation by endothelial cells and mesenchymal stem cells in collagen/fibrin materials. *Angiogenesis.* 2012;15:253-264. DOI: 10.1007/s10456-012-9257-1.

67. Sorkio A., Koch L., Koivusalo L., Deiwick A., Miettinen S., Chichkov B., et al. Human stem cell based corneal tissue mimicking structures using laser-assisted 3D bioprinting and functional bioinks. *Biomaterials*. 2018;171:57-71. DOI: j.biomaterials.2018.04.034.

68. Milazzo G., Ardigo D., Toschi M., Matuska S., Rama P., de Luca M., et al. Holoclar: first of its kind in more ways than one. *Cell & Gene Therapy Insights*. 2016;2(2):183-197. DOI: 10.18609/cgti.2016.023.

69. Hakam M.S., Imani R., Abolfathi N., Fakhrzadeh H., Sharifi A.M. Evaluation of fibrin-gelatin hydrogel as biopaper for application in skin bioprinting: an *in-vitro* study. *Biomedical Materials and Engineering*. 2016;27(6):669-682. DOI: 10.3233/BME-161617.

70. Cubo N., Garcia M., del Cañizo J.F., Velasco D., Jorcano J.L. 3D bioprinting of functional human skin: production and *in vivo* analysis. *Biofabrication*. 2017;9:015006. DOI: 10.1088/1758-5090/9/1/015006.

71. Choi Y.-J., Yi H.-G., Kim S.-W., Cho D.-W. 3D cell printed tissue analogues: a new platform for theranostics. *Theranostics*. 2017;7(12):3118-3137. DOI: 10.7150/thno.19396.

72. Montalbano G., Toumpaniari S., Popov A., Duan P., Chen J., Dalgarno K., et al. Synthesis of bioinspired collagen/alginate/fibrin based hydrogels for soft tissue engineering. *Materials Science & Engineering C.* 2018;91:236-246. DOI: 10.1016/j.msec.2018.04.101.

73. He K., Wang X. Rapid prototyping of tubular polyurethane and cell/hydrogel constructs. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2011;26(4):363-374. DOI: 10.1177/0883911511412553.

74. Xu M., Van Y., Liu H., Yag Y., Wang X. Controlled adipose-derived stromal cells differentiation into adipose and endothelial cells in a 3D structure established by cell-assembly technique. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2009;24(1s):31-47. DOI: 10.1177/0883911509102794.

75. Wang X., Yan Y., Zhang R. Rapid prototyping as tool for manufacturing bioartificial livers. *Trends in Biotechnology*. 2007;25(11):505-513. DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.08.010.

76. Wang X. Intelligent freeform manufacturing of complex organs. *Artificial Organs*. 2012;36(11):951-961. DOI: 10.1111/j.1525-1594.2012.01499.x.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фарион Иван Александрович,
к.х.н., научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ fariv@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2723-6569

Бурдуковский Виталий Федорович,
д.х.н., доцент, заместитель директора по научной работе,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
burdvit@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3104-3591

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.11.2023.
Одобрена после рецензирования 08.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ivan A. Farion,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanovoy St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ fariv@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2723-6569

Vitalii F. Burdukovskii,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Deputy Director for Research,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanovoy St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
burdvit@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3104-3591

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 01.11.2023.
Approved after reviewing 08.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 574.635
EDN: PCUTZF
DOI: 10.21285/achb.912

Изучение способности бактерий активного ила к образованию биопленок *in vitro*

А.А. Хасанова✉, А.С. Сироткин, Е.В. Перушкина

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Российская Федерация

Аннотация. *Целью работы являлась сравнительная характеристика биопленкообразования в условиях in vitro бактериальных культур, выделенных из активного ила, а также музейных культур, способных к биодеструкции ксенобиотиков: Alcaligenes faecalis 2, Acinetobacter guillouiae 11h, Rhodococcus erythropolis ИЛБИО, Achromobacter pulmonis ПНОС. Согласно результатам анализа нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК идентифицированы штаммы, выделенные из активного ила: Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Micrococcus yunnanensis и Bacillus proteolyticus. Исследовано формирование биопленок микроорганизмами на среде LB и синтетической питательной среде (источник углерода – ацетат натрия). При росте клеток на среде LB биомасса биопленки увеличивается у бактерий Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Alcaligenes faecalis 2, Achromobacter pulmonis ПНОС. Продолжительность стадии культивирования 72 и 144 часа и дополнительное дозирование субстратов оказали влияние на процесс биопленкообразования: к 144 часам культивирования показатели биомассы составили 0,6–1,3 опт. ед. Отмечено, что для клеток Bacillus subtilis и Paenibacillus odorifer наблюдается увеличение биомассы биопленок в среднем на 63–77% по сравнению с 72-часовым процессом. На заключительном этапе культивирования (144 часа) содержание экзополисахаридов в матриксе для микроорганизмов Bacillus subtilis и Paenibacillus odorifer составило более 0,02 опт. ед. Метаболическая активность бактерий активного ила, формирующих биопленку, достигла 628–3609 Фл./ОП$_{540}$. Таким образом, показано, что в процессе роста микроорганизмы активного ила в составе биопленки сохраняют жизнеспособность и метаболическую активность в условиях in vitro.*

Ключевые слова: *микробная биопленка, сточная вода, активный ил, экзополисахариды, метаболическая активность*

Для цитирования: Хасанова А.А., Сироткин А.С., Перушкина Е.В. Изучение способности бактерий активного ила к образованию биопленок *in vitro* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 207–214. DOI: 10.21285/achb.912. EDN: PCUTZF.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Study on the ability of activated sludge bacteria to form biofilms *in vitro*

Aigul A. Khasanova✉, Aleksandr S. Sirotkin, Elena V. Perushkina

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

Abstract. *The study aims to comparatively characterize in vitro biofilm formation in bacterial cultures isolated from activated sludge, as well as archival cultures capable of xenobiotics biodegradation: Alcaligenes faecalis 2, Acinetobacter guillouiae 11h, Rhodococcus erythropolis ILBIO, and Achromobacter pulmonis PNOS. An analysis of the 16S rRNA nucleotide sequence identified strains isolated from activated sludge: Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Micrococcus yunnanensis, and Bacillus proteolyticus. The formation of biofilms by microorganisms was studied on LB medium and synthetic culture medium (with sodium acetate as a carbon source). With cell growth*

© Хасанова А.А., Сироткин А.С., Перушкина Е.В., 2024

on LB medium, an increase in biofilm biomass was observed in Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Alcaligenes faecalis 2, and Achromobacter pulmonis PNOS. The cultivation stage duration (72 and 144 h), as well as the additional dosing of substrates, had an effect on the biofilm formation process: by 144 h of cultivation, the biomass values amounted to 0.6–1.3 optical units. An average 63–77% increase in biofilm biomass was noted for Bacillus subtilis and Paenibacillus odorifer cells as compared to the 72-hour process. At the final stage of cultivation (144 h), the values of exopolysaccharides in the matrix amounted to over 0.02 optical units for Bacillus subtilis and Paenibacillus odorifer. The metabolic activity of activated sludge bacteria forming the biofilm reached 628–3609 Fl./OD_{540}. Thus, activated sludge microorganisms forming the biofilm were shown to retain viability and metabolic activity during growth under in vitro conditions.

Keywords: *microbial biofilm, wastewater, activated sludge, exopolysaccharides, metabolic activity*

For citation: Khasanova A.A., Sirotkin A.S., Perushkina E.V. Study on the ability of activated sludge bacteria to form biofilms *in vitro*. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):207-214. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.912. EDN: PCUTZF.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что биопленка состоит из высокоструктурированного микробного сообщества, заключенного в матрикс [1]. Механизм экспрессии генов клеток, находящихся в толще биопленки, отличается от их планктонных аналогов. Структурный каркас биопленок в основном связан со свойствами внеклеточного полимерного вещества [2]. Основным компонентом матрицы биопленки является водная фаза (до 97%), в состав которой включены белки, экзополисахариды, нуклеиновые кислоты (РНК, внеклеточная ДНК) и липиды. Свойства матрицы внеклеточных полимерных веществ обеспечивают хороший баланс между структурной гибкостью и адаптивностью, что позволяет создать стабильные микробные сообщества [3]. Микроорганизмы биопленки отличаются повышенной устойчивостью к факторам окружающей среды и измененной по сравнению с планктонной формой физиологической активностью [4].

С точки зрения практического использования биопленок в настоящее время следует отметить широкое разнообразие методов очистки поступающих сточных вод с применением агрегированных форм микроорганизмов (FBBR- [5], MBBR- [6], MBfR-технологии [7]). Реакторы с биопленкой позволяют точнее регулировать динамику роста популяции микроорганизмов и скорость реакции, в результате чего улучшается гибкость работы биофильтрационных установок и сокращается время гидравлического удерживания [8–10]. Одними из главных преимуществ применения микробных агрегатов является метаболическая интеграция и интенсивный перенос генов микроорганизмов в системе с биопленкой. Увеличение скорости переноса генов в сообществе микробных биопленок способствует повышению уровня приспособленности бактериальных клеток к неблагоприятным факторам окружающей среды. На межвидовой обмен субстратом оказывает влияние близкое расположение видов бактерий, что приводит к развитию синтрофизма внутри микробных ассоциаций. В связи с различной концентрацией кислорода и питательных компонентов в слоях биопленки создаются оптимальные условия для развития многообразных видов микроорганизмов [11].

Бактерии являются доминирующей группой микроорганизмов в биопленке. Структура биопленок формируется прежде всего за счет экзополисахаридов, продуцируемых клетками бактерий. Преобладание бактерий связано со скоростью их роста, качественным составом поступающих сточных вод и факторов внешней среды (концентрация органического субстрата и растворенного кислорода, температура) [12].

Гетеротрофные бактерии составляют основную долю от общего количества микроорганизмов. К ним относятся бактерии родов *Sphaerotilus, Zoogloea, Thiobacillus, Alcaligenes, Pseudomonas, Nocardia, Micrococcus, Nitrosations, Bacillus*, *Streptococcus faecalis* и *Escherichia coli* [13].

При изменении состава органического вещества в сточных водах, увеличении нагрузки, понижении температуры появляются нитчатые бактерии (*Subbaromyces splendens*) [14].

Среди представителей водорослей основными являются бактерии родов *Chlorella, Chlorococcum, Oscillatoria, Stigeoclonium* и *Circumfili*, среди простейших – *Amoeba, Vahlkampfia, Arcella, Vorticella* и т.д. [15].

Особый интерес представляет изучение способности бактериальных культур активного ила к биопленкообразованию с целью формирования перспективных мультивидовых биопленок в процессах интенсивной биодеструкции загрязняющих компонентов сточных вод.

Цель проведенной работы состояла в сравнительной характеристике биопленок бактериальных культур, выделенных из активного ила, и культур, способных к биодеструкции ксенобиотиков, в условиях культивирования *in vitro*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и условия культивирования. В качестве объектов исследования использовались различные бактериальные культуры микробных сообществ очистных сооружений сточных вод промышленного и коммунально-бытового характера, а именно штаммы микроорганизмов, обладающих нитрилгидролизующей активностью: *Alcaligenes faecalis* 2 [16], *Acinetobacter guillouiae* 11h [16], *Rhodococcus erythropolis* ИЛБИО [17], *Achromobacter pulmonis* ПНОС [18], полученные из музейной коллекции лаборатории молекулярной биотехнологии Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиала Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь), а также бактериальные культуры *Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Micrococcus yunnanensis* и *Bacillus proteolyticus*, выделенные из активного ила биологических очистных сооружений г. Зеленодольска (Республика Татарстан), осуществляющих очистку коммунально-бытовых сточных вод.

Для получения инокулята осуществляли периодическое культивирование микроорганизмов в питательной среде LB на роторной качалке со скоростью перемешивания 120 об/мин в течение 24 часов при 30 °С.

Биопленки микроорганизмов выращивали в 96-луночном полистироловом планшете «Медполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия), в среде LB [19] и синтетической питательной среде следующего состава, г/л: ацетат натрия – 20,00, K_2HPO_4 – 0,02, NH_4Cl – 0,08.

В лунки планшета вносили 150 мкл питательной среды и 10 мкл инокулята микроорганизмов согласно методике, описанной в источнике [20]. Планшетное культивирование проводили в термостате при 30 °С в течение 72–144 часов.

В качестве контроля использовали стерильную среду LB и синтетическую питательную среду, внесенные в ячейки планшета в аналогичных условиях постановки эксперимента.

Для контрольных ячеек планшета проводили измерение оптической плотности биомассы в составе культуральной жидкости, биомассы биопленки, содержания экзополисахаридов и метаболической активности микроорганизмов биопленки. Полученные значения учитывали при расчетах показателей культивирования бактериальных культур.

Материалы и методы исследований. Для идентификации культур активного ила определяли нуклеотидную последовательность 16S рРНК в компании ЗАО «Евроген» (г. Москва, Россия) с праймерами 27fm и 1492R (5´-ACG GYT ACC TTG TTA CGA CTT-3´).

Анализ содержания биомассы микроорганизмов в процессе периодического культивирования проводили путем измерения оптической плотности культуральной жидкости на микропланшетном ридере Tecan Infiinite M1000 Pro при длине волны 540 нм (Tecan, Швейцария [20].

Для определения биомассы биопленки использовали метод, основанный на удалении питательной среды и планктонных клеток после проведения периодического культивирования, а также окрашивании образцов биопленки 0,1%-м кристаллическим фиолетовым [21]. При этом способность к биопленкообразованию бактериальными культурами оценивали путем измерения оптической плотности раствора красителя при длине волны 540 нм на микропланшетном ридере.

Для определения содержания экзополисахаридов в составе образцов биопленки окрашивали красителем Congo Red (Россия) (конечная концентрация красителя 40 мкг/мл). Содержание экзополисахаридов оценивали с помощью измерения оптической плотности раствора на микропланшетном ридере при длине волны 490 нм [22].

Для анализа метаболитической активности исследуемых микроорганизмов в составе биопленок клетки окрашивали красителем PrestoBlue HS Viability Reagent (Invitrogen, США). Данный реагент содержит резазурин в соответствующем буферном растворе. При взаимодействии живых клеток с реагентом резазурин восстанавливается в резофурин – соединение с интенсивной флуоресценцией. Резазурин представляет собой окислительно-восстановительный индикатор и подходит для детекции жизнеспособности клеток в популяции. Флуоресценцию клеток определяли на планшетном ридере при длине волны возбуждения/эмиссии 560/590 нм [23]. Условные единицы флуоресценции красителя PrestoBlue HS Viability Reagent относили к биомассе биопленки, измеренной при длине волны 540 нм (Фл./$ОП_{540}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследований проводилась видовая идентификация микроорганизмов активного ила. По результатам секвенирования нуклеотидной последовательности 16S рРНК было установлено, что бактериальные культуры принадлежат видам *Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis, Micrococcus yunnanensis* и *Bacillus proteolyticus.*

Известно, что более 90% идентифицированных бактерий обладают способностью к формированию биопленок [24]. Для оценки биопленкообразующей способности для каждой исследуемой бактериальной культуры определяли биомассу биопленки с использованием метода окраски кристаллическим фиолетовым и определением оптической плотности отмытого красителя после его поглощения биопленкой (табл. 1).

На первом этапе исследований оценивали способность микроорганизмов к формированию биопленок на среде LB и питательной среде с минимальным содержанием макро- и микроэлементов (синтетической питательной среде).

Таблица 1. Биопленкообразующая способность бактериальных культур ($ОП_{540}$) в процессе периодического культивирования в течение 72 часов на питательных средах различного состава

Table 1. Biofilm-forming ability of bacterial cultures during periodic cultivation for 72 hours on nutrient media of various compositions (OD_{540})

	Среда LB	Синтетическая питательная среда
Бактериальные культуры, выделенные из активного ила		
Bacillus subtilis	0,350±0,010	0,4000±0,0200
Paenibacillus odorifer	0,270±0,010	0,1100±0,0050
Micrococcus yunnanensis	0,090±0,004	0,0200±0,0010
Bacillus proteolyticus	0,080±0,004	0,0100±0,0005
Бактериальные культуры, полученные из коллекции ПФИЦ УрО РАН		
Alcaligenes faecalis 2	0,410±0,020	0,2900±0,0100
Rhodococcus erythropolis ИЛБИО	0,150±0,007	0,3100±0,0100
Acinetobacter guillouiae 11h	0,180±0,009	0,1900±0,0090
Achromobacter pulmonis ПНОС	0,210±0,010	0,2700±0,0100

Отмечено, что в процессе роста микроорганизмов *Bacillus subtilis, Acinetobacter guillouiae* 11h и *Achromobacter pulmonis* ПНОС на питательных средах, отличающихся по источнику углерода в составе комплексной и синтетической питательных сред, образуется устойчивая микробная биопленка вне зависимости от состава среды. Для указанных культур показатель биопленкообразующей способности превышал 0,2 опт. ед. и разница между значениями $ОП_{540}$ на различных питательных средах составила не более 0,01–0,06 опт. ед.

Для бактерий *Micrococcus yunnanensis* и *Bacillus proteolyticus* установлена минимальная способность к формированию биопленок на указанных питательных средах. Это может быть связано с низкой скоростью роста штаммов, более длительной адаптивной реакцией клеток к составу среды и, следовательно, агрегированию их с образованием биопленки.

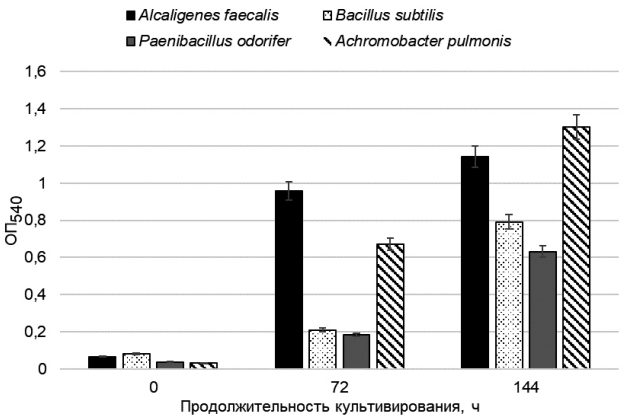
Для бактерий *Paenibacillus odorifer* и *Alcaligenes faecalis* 2 увеличение массивности биопленки наблюдалось при культивировании клеток на среде LB по сравнению с синтетической питательной средой (см. табл. 1). Отмеченные культуры характеризуются высокой скоростью роста и их метаболической активностью, поэтому необходимой является повышенная концентрация углеродного субстрата в составе полноценной питательной среды. В связи с этим следует отметить, что на синтетической питательной среде с минимальным содержанием ацетата натрия возможное исчерпание субстрата в процессе культивирования послужило стрессирующим фактором для микроорганизмов и оказало ингибирующее воздействие на рост и формирование биопленок культурами *Paenibacillus odorifer* и *Alcaligenes faecalis* 2.

При культивировании штамма *Rhodococcus erythropolis* ИЛБИО на синтетической питательной среде массивность биопленок увеличивалась в среднем в 2 раза, что может быть связано с физиологической особенностью этих бактерий. При этом известно [25], что микроорганизмы рода *Rhodococcus* эффективны в биопленках смешанных культур и менее стабильны в биопленке, образованной соответствующей монокультурой.

Экспериментально было установлено, что наибольшая активность по образованию микробных биопленок при периодическом культивировании на среде LB наблюдается у бактерий активного ила *Paenibacillus odorifer* и *Bacillus subtilis,* а также у бактериальных культур *Alcaligenes faecalis* 2 и *Achromobacter pulmonis* ПНОС. В связи с этим рассматриваемые объекты были выбраны для проведения дальнейшего этапа исследований.

Далее оценивали биопленкообразующую способность бактериальных культур на среде LB при увеличении продолжительности культивирования до 144 часов. При этом через 72 часа роста микроорганизмов удаляли культуральную жидкость из опытных планшетов и добавляли свежую питательную среду LB с целью уменьшения ингибирующего воздействия продуктов метаболизма на микробные клетки.

В ходе проведения экспериментальных исследований анализировали рост бактериальных культур с измерением оптической плотности культуральной жидкости. Результаты анализа отображены на рисунке.



Количество биомассы, опт. ед., в культуральной жидкости при периодическом *in vitro* культивировании *Alcaligenes faecalis* 2, *Paenibacillus odorifer*, *Bacillus subtilis* и *Achromobacter pulmonis* ПНОС

Biomass amount, OD, in the culture liquid during periodic *in vitro* cultivation of *Alcaligenes faecalis* 2, *Paenibacillus odorifer*, *Bacillus subtilis* and *Achromobacter pulmonis* PNOS

Установлено, что начальное содержание биомассы в культуральной жидкости варьировало в диапозоне от 0,03 до 0,10 опт. ед. В процессе аэробного периодического культивирования отмечено увеличение количества суспендированной биомассы на 72-й и 144-й часы роста, оптическая плотность культур увеличивается до 0,6–1,3 опт. ед. Рост клеток в суспензии свидетельствует о благоприятных условиях культивирования бактерий *Bacillus subtilis, Paenibacillus odorifer*, штаммов *Alcaligenes faecalis* 2 и *Achromobacter pulmonis* ПНОС. Известно, что при формировании биопленок важно обеспечить в системе значительное количество биомассы для процессов самоиммобилизации клеток и их агрегирования [26].

Увеличение продолжительности периодического культивирования в опытных планшетах с 72 до 144 часов с подпиткой субстратом способствовало значительному приросту бактерий активного ила *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus odorifer* на 75 и 70% соответственно по сравнению с 72-часовым культивированием указанных культур.

Повышение концентрации биомассы в культуральной жидкости в указанных опытных системах привело к увеличению количественных показателей массивности образцов биопленок исследуемых культур. С целью дополнительной характеристики биопленок было проанализировано содержание экзополисахаридов в их составе на 144-й час роста микроорганизмов (табл. 2).

Установлено, что для формирования агрегатов бактериальных клеток активного ила важным является длительность предварительного этапа накопления биомассы в культуральной жидкости.

Высокая концентрация клеток в суспензии и подпитка субстратом позволили создать условия для колонизации поверхности полистирольного планшета и самоиммобилизации клеток *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus odorifer*, увеличение массивности биопленок составило в среднем 63 и 77% соответственно.

Таблица 2. Показатели образования биопленок для бактериальных культур *Alcaligenes faecalis* 2, *Achromobacter pulmonis* ПНОС, *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus odorifer* при периодическом культивировании на питательной среде LB

Table 2. Indicators of biofilm formation for bacterial cultures *Alcaligenes faecalis* 2, *Achromobacter pulmonis* PNOS, *Bacillus subtilis* and *Paenibacillus odorifer* during periodic cultivation on LB nutrient medium

	Биопленкообразующая способность ($ОП_{540}$)		Содержание экзополисахаридов в составе биопленки ($ОП_{490}$), 144 ч
	72 ч	144 ч	
Бактериальные культуры, полученные из коллекции ПФИЦ УрО РАН			
Alcaligenes faecalis 2	0,41±0,02	0,52±0,02	0,0072±0,0003
Achromobacter pulmonis ПНОС	0,20±0,01	0,43±0,02	0,0045±0,0002
Бактериальные культуры, выделенные из активного ила			
Bacillus subtilis	0,31±0,01	0,83±0,04	0,0257±0,0010
Paenibacillus odorifer	0,18±0,01	0,78±0,04	0,0238±0,0010

Таблица 3. Метаболическая активность микроорганизмов биопленки, Фл./$ОП_{540}$, оцененная с помощью красителя PrestoBlue HS Viability Reagent

Table 3. Metabolic activity of biofilm microorganisms, Fl./OD_{540}, assessed using PrestoBlue HS Viability Reagent

Бактериальные культуры, полученные из коллекции ПФИЦ УрО РАН		Бактериальные культуры, выделенные из активного ила	
Alcaligenes faecalis 2	*Achromobacter pulmonis* ПНОС	*Bacillus subtilis*	*Paenibacillus odorifer*
628,0±31,4	3609,3±180,4	1227,3±61,3	1120,0±56,0

Анализ количества экзополисахаридов показал высокие значения для указанных бактерий активного ила на 144-й час периодического культивирования. Полученные данные коррелируют с результатами измерения массивности биопленки бактериальных культур.

Результаты оценки метаболической активности микроорганизмов в составе биопленки на 144-й час периодического культивирования приведены в табл. 3.

Установлено, что клетки *Achromobacter pulmonis* ПНОС проявляют высокую метаболическую активность в составе биопленок при их незначительной биомассе и содержании экзополисахаридов.

На процесс формирования биопленок бактериями *Alcaligenes faecalis* 2 оказывают влияние состав питательной среды (см. табл. 1) и – в меньшей степени – продолжительность культивирования клеток и подпитка субстратом (см. рисунок). Метаболическая активность биопленки к 144 часам эксперимента составила 628 Фл./$ОП_{540}$, что сравнительно ниже значений для других анализируемых штаммов (см. табл. 3). Это может быть связано с высокой чувствительностью культуры *Alcaligenes faecalis* 2 к колебанию концентрации кислорода и питательных веществ, приводящему к изменению метаболической активности клеток в глубинных слоях биопленки [27], а также с гибелью большей части популяции за данный промежуток времени в связи с высокими скоростями роста этой культуры.

Для бактериальных культур активного ила *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus odorifer* отмечены высокие значения, отражающие биомассу биопленок и содержание экзополисахаридов. Показатель жизнеспособности и метаболической активности клеток этих культур составляет 1100–1250 Фл./$ОП_{540}$. Таким образом, в составе биопленки клетки сохраняют жизнеспособность и метаболическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате анализа нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК идентифицированы микроорганизмы, выделенные из активного ила коммунально-бытовых очистных сооружений г. Зеленодольска: *Paenibacillus odorifer, Bacillus subtilis*, *Micrococcus yunnanensis.*

2. В ходе проведения экспериментальных исследований доказано, что увеличение продолжительности стадии культивирования и дополнительное дозирование субстрата в среду оказывают значительное влияние на процесс формирования бактериальной биопленки. Установлено, что в результате культивирования наибольшая степень образования биопленки и экзополисахаридов наблюдается у бактериальных культур активного ила *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus odorifer.*

3. Полученные результаты являются основанием для организации процессов биопленкообразования доминирующими бактериальными культурами в составе природных ассоциаций микроорганизмов и создания перспективных бинарных и многокомпонентных агрегатов микробных клеток с целью использования в процессах биообезвреживания сточных вод.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nicolella C., von Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors // Journal of Biotechnology. 2000. Vol. 80, no. 1. P. 1–33. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00229-7.

2. Seviour T., Derlon N., Dueholm M.S., Flemming H.-C., Girbal-Neuhauser E., Horn H., et al. Extracellular polymeric substances of biofilms: suffering from an identity crisis // Water Research. 2019. Vol. 151. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.020.

3. Flemming H.-C., Wingender J., Szewzyk U., Steinberg P., Rice S.A., Kjelleberg S. Biofilms: an emergent form of bacterial life // Nature Reviews Microbiology. 2016. Vol. 14. P. 563–575. DOI: 10.1038/nrmicro.2016.94.

4. Шагинурова Г.И., Гиниятуллин М.А., Перушкина Е.В., Сироткин А.С. Интенсификация работы биологических очистных сооружений производства полисульфидных каучуков // Экология и промышленность России. 2006. N 6. С. 6–10. EDN: JWMGJV.

5. Mallikarjuna C., Dash R.R. Statistical analysis of treatment of rice mill wastewater using the aerobic inverse fluidized bed biofilm reactor (AIFBBR) // Process Safety and Environmental Protection. 2023. Vol. 171. P. 470–481. DOI: 10.1016/j.psep.2023.01.031.

6. Abdelfattah A., Hossain M.I., Cheng L. High-strength wastewater treatment using microbial biofilm reactor: a critical review // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2020. Vol. 36. P. 75. DOI: 10.1007/s11274-020-02853-y.

7. He H., Wagner B.M., Carlson A.L., Yang C., Daigger G.T. Recent progress using membrane aerated biofilm reactors for wastewater treatment // Water Science and Technology. 2021. Vol. 84, no. 9. P. 2131–2157. DOI: 10.2166/wst.2021.443.

8. Jang Y., Lee S.-H., Kim N.-K, Ahn C.H., Rittmann B.E., Park H.-D. Biofilm characteristics for providing resilient denitrification in a hydrogen-based membrane biofilm reactor // Water Research. 2023. Vol. 231. P. 119654. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119654.

9. Murshid S., Antonysamy A.J., Dhakshinamoorthy G.P., Jayaseelan A., Pugazhendhi A. A review on biofilm-based reactors for wastewater treatment: Recent advancements in biofilm carriers, kinetics, reactors, economics, and future perspectives // Science of the Total Environment. 2023. Vol. 892. P. 164796. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164796.

10. Перушкина Е.В., Садыкова З.О., Сироткин А.С., Мубаракшина Л.Ф. Очистка промышленных сточных вод от восстановленных соединений серы с использованием иммобилизованных микробных культур // Вода: химия и экология. 2013. N 10. С. 39–44. EDN: ROVYIP.

11. Preda V.G., Săndulescu O. Communication is the key: biofilms, quorum sensing, formation and prevention // Discoveries. 2019. Vol. 7, no. 3. P. e10. DOI: 10.15190/d.2019.13.

12. Radojević I., Jakovljević V., Grujić S., Ostojić A., Ćirković K. Biofilm formation by selected microbial strains isolated from wastewater and their consortia: mercury resistance and removal potential // Research in Microbiology. 2024. Vol. 175, no. 3. P. 104092. DOI: 10.1016/j.resmic.2023.104092.

13. Kim L.H., Jung Y., Yu H.-W., Chae K.-J., Kim I.S. Physicochemical interactions between rhamnolipids and *Pseudomonas aeruginosa* biofilm layers // Environmental Science & Technology. 2015. Vol. 49, no. 6. P. 3718–3726. DOI: 10.1021/es505803c.

14. Song T., Zhang X., Li J. The formation and distinct characteristics of aerobic granular sludge with filamentous bacteria in low strength wastewater // Bioresource Technology. 2022. Vol. 360. P. 127409. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127409.

15. Singh D., Goswami R.K., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P. Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2022. Vol. 5. P. 100261. DOI: 10.1016/j.crgsc.2022.100261.

16. Демаков В.А., Васильев Д.М., Максимова Ю.Г., Павлова Ю.А. Овечкина Г.В., Максимов А.Ю. Бактерии активного ила биологических очистных сооружений, трансформирующие цианопиридины и амиды пиридинкарбоновых кислот // Микробиология. 2015. Т. 84. N 3. С. 369–378. DOI: 10.7868/S0026365615030039. EDN: TQQVBB.

17. Максимова Ю.Г., Быкова Я.Е., Зорина А.С., Никулин С.М., Максимов А.Ю. Влияние немодифицированных многостенных нанотрубок на формирование и разрушение бактериальных биопленок // Микробиология. 2022. Т. 91. N 4. С. 507–516. DOI: 10.31857/S0026365621100694. EDN: PXWGDO.

18. Максимова Ю.Г., Сергеева А.А., Овечкина Г.В., Максимов А.Ю. Деградация пиридина суспензиями и биопленками штаммов *Achromobacter pulmonis* ПНОС и *Burkholderia dolosa* БОС, выделенных из активного ила очистных сооружений // Биотехнология. 2020. Т. 36. N 2. С. 86–98. DOI: 10.21519/0234-2758-2020-36-2-86-98. EDN: IYFZFI.

19. Зорина А.С., Максимова Ю.Г. Дисперсия моно- и смешанных биопленок *Alcaligenes faecalis* 2 и *Rhodococcus ruber* gt 1 // Вестник Пермского университета. Серия Биология. 2019. N 2. С. 153–158. DOI: 10.17072/1994-9952-2019-2-153-158. EDN: KAORCR.

20. Maksimova Y., Bykova Y., Maksimov A. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes changes their antibiofilm and probiofilm effects on environmental Bacteria // Microorganisms. 2022. Vol. 10, no. 8. P. 1627. DOI: 10.3390/microorganisms10081627.

21. Singh P., Srivastava S., Malhotra R., Mathur P. Identification of *Candida auris* by PCR and assessment of biofilm formation by crystal violet assay // Indian Journal of Medical Microbiology. 2023. Vol. 46. P. 100421. DOI: 10.1016/j.ijmmb.2023.100421.

22. Mathur T., Singhal S., Khan S., Upadhyay D.J., Fatma T., Rattan A. Detection of biofilm formation among the clinical isolates of *Staphylococci*: an evaluation of three different screening methods // Indian Journal of Medical Microbiology. 2006. Vol. 24, no. 1. P. 25–29. DOI: 10.1016/S0255-0857(21)02466-X.

23. Luzak B., Siarkiewicz P., Boncler M. An evaluation of a new high-sensitivity PrestoBlue assay for measuring cell viability and drug cytotoxicity using EA.hy926 endothelial cells // Toxicology in Vitro. 2022. Vol. 83. P. 105407. DOI: 10.1016/j.tiv.2022.105407.

24. Wei Y., Shen D., Lukwambe B., Wang Y., Yang W., Zhu J., et al. The exogenous compound bacteria alter microbial community and nutrients removal performance in the biofilm unit of the integrated aquaculture wastewater bioremediation systems // Aquaculture Reports. 2022. Vol. 27. P. 101414. DOI: 10.1016/j.aqrep.2022.101414.

25. Zorina A.S., Maksimova Yu.G., Demakov V.A. Biofilm formation by monocultures and mixed cultures of *Alcaligenes faecalis* 2 and *Rhodococcus ruber* gt 1 // Microbiology. 2019. Vol. 88. P. 164–171. DOI: 10.1134/S0026261719020140.

26. Nicolella C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors // Journal of Biotechnology. 2000. Vol. 80, no. 1. P. 1–33. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00229-7.

27. Zhao J., Liu T., Meng J., Hu Z., Lu X., Hu S., et al. Ammonium concentration determines oxygen penetration

depth to impact the suppression of nitrite-oxidizing bacteria inside partial nitritation and anammox biofilms // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 455. P. 140738. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140738.

REFERENCES

1. Nicolella C., von Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnology*. 2000;80(1):1-33. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00229-7.

2. Seviour T., Derlon N., Dueholm M.S., Flemming H.-C., Girbal-Neuhauser E., Horn H., et al. Extracellular polymeric substances of biofilms: suffering from an identity crisis. *Water Research*. 2019;151:1-7. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.020.

3. Flemming H.-C., Wingender J., Szewzyk U., Steinberg P., Rice S.A., Kjelleberg S. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature Reviews Microbiology*. 2016;14:563-575. DOI: 10.1038/nrmicro.2016.94.

4. Shaguinurova G.I., Guiniyatullin M.A., Perushkina E.V., Seerotkin A.S. Intensification of biological purification plants functioning in manufacture of polysulfide rubbers. *Ecology and Industry of Russia*. 2006;6:6-10. (In Russian). EDN: JWMGJV.

5. Mallikarjuna C., Dash R.R. Statistical analysis of treatment of rice mill wastewater using the aerobic inverse fluidized bed biofilm reactor (AIFBBR). *Process Safety and Environmental Protection*. 2023;171:470-481. DOI: 10.1016/j.psep.2023.01.031.

6. Abdelfattah A., Hossain M.I., Cheng L. High-strength wastewater treatment using microbial biofilm reactor: a critical review. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2020;36:75. DOI: 10.1007/s11274-020-02853-y.

7. He H., Wagner B.M., Carlson A.L., Yang C., Daigger G.T. Recent progress using membrane aerated biofilm reactors for wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 2021;84(9):2131-2157. DOI: 10.2166/wst.2021.443.

8. Jang Y., Lee S.-H., Kim N.-K, Ahn C.H., Rittmann B.E., Park H.-D. Biofilm characteristics for providing resilient denitrification in a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Research*. 2023;231:119654. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119654.

9. Murshid S., Antonysamy A.J., Dhakshinamoorthy G.P., Jayaseelan A., Pugazhendhi A. A review on biofilm-based reactors for wastewater treatment: Recent advancements in biofilm carriers, kinetics, reactors, economics, and future perspectives. *Science of the Total Environment*. 2023;892:164796. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164796.

10. Perushkina E.V., Sadykova Z.O., Sirotkin A.S., Mubarakshina L.F. Treatment of industrial waste water from reduced sulfur compounds using immobilized microbialcultures. *Water: chemistry and ecology*. 2013;10:39-44. (In Russian). EDN: ROVYIP.

11. Preda V.G., Săndulescu O. Communication is the key: biofilms, quorum sensing, formation and prevention. *Discoveries*. 2019;7(3):e10. DOI: 10.15190/d.2019.13.

12. Radojević I., Jakovljević V., Grujić S., Ostojić A., Ćirković K. Biofilm formation by selected microbial strains isolated from wastewater and their consortia: mercury resistance and removal potential. *Research in Microbiology*. 2024;175(3):104092. DOI: 10.1016/j.resmic.2023.104092.

13. Kim L.H., Jung Y., Yu H.-W., Chae K.-J., Kim I.S. Physicochemical interactions between rhamnolipids and *Pseudomonas aeruginosa* biofilm layers. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(6):3718-3726. DOI: 10.1021/es505803c.

14. Song T., Zhang X., Li J. The formation and distinct characteristics of aerobic granular sludge with filamentous bacteria in low strength wastewater. *Bioresource Technology*. 2022;360:127409. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127409.

15. Singh D., Goswami R.K., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P. Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2022;5:100261. DOI: 10.1016/j.crgsc.2022.100261.

16. Demakov V.A., Vasil'ev D.M., Pavlova Y.A., Ovechkina G.V., Maksimov A.Y., Maksimova Y.G. Activated sludge bacteria transforming cyanopyridines and amides of pyridinecarboxylic acids. *Mikrobiologiya*. 2015;84(3):369-378. (In Russian). DOI: 10.7868/S0026365615030039. EDN: TQQVBB.

17. Maksimova Yu.G., Bykova Ya.E., Zorina A.S., Nikulin S.M., Maksimov A.Yu. Effect of pristine multi-walled carbon nanotubes on formation and degradation of bacterial biofilms. *Mikrobiologiya*. 2022;91(4):507-516. (In Russian). DOI: 10.31857/S0026365621100694. EDN: PXWGDO.

18. Maksimova Yu.G., Sergeeva A.A., Ovechkina G.V., Maksimov A.Yu. Pyridine degradation by suspensions and biofilms of *Achromobacter pulmonis* PNOS and *Burkholderia dolosa* BOS strains isolated from activated sludge of sewage treatment plants. *Biotekhnologiya*. 2020;36(2):86-98. (In Russian). DOI: 10.21519/0234-2758-2020-36-2-86-98. EDN: IYFZFI.

19. Zorina A.S., Maksimova Yu.G. The dispersion of mono- and mixed *Alcaligenes faecalis* 2 and *Rhodococcus ruber* gt 1 biofilms. *Bulletin of Perm University. Biology*. 2019;2:153-158. (In Russian). DOI: 10.17072/1994-9952-2019-2-153-158. EDN: KAORCR.

20. Maksimova Y., Bykova Y., Maksimov A. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes changes their antibiofilm and probiofilm effects on environmental Bacteria. *Microorganisms*. 2022;10(8):1627. DOI: 10.3390/microorganisms10081627.

21. Singh P., Srivastava S., Malhotra R., Mathur P. Identification of *Candida auris* by PCR and assessment of biofilm formation by crystal violet assay. *Indian Journal of Medical Microbiology*. 2023;46:100421. DOI: 10.1016/j.ijmmb.2023.100421.

22. Mathur T., Singhal S., Khan S., Upadhyay D.J., Fatma T., Rattan A. Detection of biofilm formation among the clinical isolates of *Staphylococci*: an evaluation of three different screening methods. *Indian Journal of Medical Microbiology*. 2006;24(1):25-29. DOI: 10.1016/S0255-0857(21)02466-X.

23. Luzak B., Siarkiewicz P., Boncler M. An evaluation of a new high-sensitivity PrestoBlue assay for measuring cell viability and drug cytotoxicity using EA.hy926 endothelial cells. *Toxicology in Vitro*. 2022;83:105407. DOI: 10.1016/j.tiv.2022.105407.

24. Wei Y., Shen D., Lukwambe B., Wang Y., Yang W., Zhu J., et al. The exogenous compound bacteria alter microbial community and nutrients removal performance in the biofilm unit of the integrated aquaculture wastewater bioremediation systems. *Aquaculture Reports*. 2022;27:101414. DOI: 10.1016/j.aqrep.2022.101414.

25. Zorina A.S., Maksimova Yu.G., Demakov V.A. Biofilm formation by monocultures and mixed cultures of *Alcaligenes faecalis* 2 and *Rhodococcus ruber* gt 1. *Microbiology*. 2019;88:164-171. DOI: 10.1134/S0026261719020140.

26. Nicolella C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnology*. 2000;80(1):1-33. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00229-7.

27. Zhao J., Liu T., Meng J., Hu Z., Lu X., Hu S., et al. Ammonium concentration determines oxygen penetration depth to impact the suppression of nitrite-oxidizing bacteria inside partial nitritation and anammox biofilms. *Chemical Engineering Journal*. 2023;455:140738. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140738.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хасанова Айгуль Айратовна,
аспирант,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
✉ hasanovaaigyl@mail.ru
https://orcid.org/0009-0004-3730-4080

Сироткин Александр Семенович,
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
asirotkin66@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-4480-9907

Перушкина Елена Вячеславовна,
к.т.н., доцент,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
perushkina_elena@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-2631-4724

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aigul A. Khasanova,
Postgraduate Student,
Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx St., Kazan, 420015,
Russian Federation,
✉ hasanovaaigyl@mail.ru
https://orcid.org/0009-0004-3730-4080

Aleksandr S. Sirotkin,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Head of the Department,
Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx St., Kazan, 420015,
Russian Federation,
asirotkin66@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-4480-9907

Elena V. Perushkina,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx St., Kazan, 420015,
Russian Federation,
perushkina_elena@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-2631-4724

Вклад авторов

А.А. Хасанова – проведение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, обсуждение полученных результатов, написание текста статьи.
А.С. Сироткин – разработка концепции исследований, развитие методологии, обсуждение полученных результатов, редактирование текста статьи.
Е.В. Перушкина – разработка концепции исследований, развитие методологии, обсуждение полученных результатов, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors

Aigul A. Khasanova – conducting experiments, data processing, results discussion, preparing the manuscript.
Aleksandr S. Sirotkin – research concept and methodology development, results discussion, editing the manuscript.
Elena V. Perushkina – research concept and methodology development, results discussion, editing the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 09.10.2023.
Одобрена после рецензирования 05.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 09.10.2023.
Approved after reviewing 05.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Poly-ε-caprolactone-based granules with allylisothiocyanate for controlling of golden cyst potato nematode

Anna A. Sukhanova*, Yulia A. Prokopchuk*, Natalya L. Ertiletskaya*✉, Anatoly N. Boyandin*, Andrei A. Churakov*,**, Sergey N. Syrtsov*

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russian Federation
**Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, Russian Federation

Abstract. *In this study, the characteristics of extruded granules based on biodegradable poly-ε-caprolactone and montmorillonite deposited with allylisothiocyanate and their effect on Globodera rostochiensis RoI were investigated. The prepared granules were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and scanning electron microscopy. It was shown that encapsulation efficiency of allylisothiocyanate in montmorillonite depends on the conditions of complex preparation and ranges from 0.76 to 29.83%, and in poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules after thermal processing it decreases down to 1.06%. According to the results of Fourier-transform infrared spectroscopy it was found that allylisothiocyanate inclusion did not result in formation of new chemical bonds, but significantly affected the temperature of poly-ε-caprolactone degradation that decreased from 537 to 472 °C. In comparison with the thermogram of montmorillonite, the weight loss corresponding to dehydration at 100 °C decreased by 2.9%, which probably means that part of the intramolecular water was replaced by allylisothiocyanate molecules encapsulated in montmorillonite. In the experiment with two potato varieties infested with nematode cysts it was shown that soil treatment with allylisothiocyanate solutions allows to decrease number of cysts of Globodera rostochiensis RoI compared to positive control (non-treated infested potato) in 1.5–3.0 times depending on the variety. Moreover, in contrast to allylisothiocyanate solutions, poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules are more effective that makes them promising for applications in Globodera rostochiensis RoI control.*

Keywords: *ε-polycaprolactone, organomodified clay, allylisothiocyanate, granules, gold cyst nematode, Solanum tuberosum, nematicidal effect*

Funding. *Russian Science Foundation supported the research, project no. 23-16-00184.*

For citation: Sukhanova A.A., Prokopchuk Yu.A., Ertiletskaya N.L., Boyandin A.N., Churakov A.A., Syrtsov S.N. Poly-ε-caprolactone-based granules with allylisothiocyanate for controlling of golden cyst potato nematode. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):215-228. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.911. EDN: CZUSCD.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 632.9+661.166.2
EDN: CZUSCD
DOI: 10.21285/achb.911

Гранулы на основе поликапролактона с аллилизотиоцианатом для борьбы с золотистой картофельной нематодой

А.А. Суханова*, Ю.А. Прокопчук*, Н.Л. Ертилецкая*✉, А.Н. Бояндин*, А.А. Чураков*,**, С.Н. Сырцов*

*Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Российская Федерация
**Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Российская Федерация

© Sukhanova A.A., Prokopchuk Yu.A., Ertiletskaya N.L., Boyandin A.N., Churakov A.A., Syrtsov S.N., 2024

Аннотация. *Целью исследования являлось изучение характеристики экструдированных гранул на основе биоразлагаемого поликапролактона и монтмориллонита, депонированных аллилизотицианатом, и их влияния на Globodera rostochiensis RoI. Полученные гранулы были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что эффективность инкапсулирования аллилизотиоцианата в монтмориллонит зависит от условий получения комплекса и составляет от 0,76 до 29,83%, а в гранулах поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата после термической обработки снижается до 1,06%. По результатам инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено, что включение аллилизотиоцианата не приводит к образованию новых химических связей, но существенно влияет на температуру деградации поликапролактона, которая снижается с 537 до 472 °С. По сравнению с термограммой монтмориллонита на термограмме для комплекса монтмориллонита/аллилизотиоцианата было показано уменьшение содержания воды на 2,9%, связанное с вымещением части молекул воды из межмолекулярного пространства монтмориллонита молекулами аллилизотиоцианата. В ходе проведения эксперимента с двумя сортами картофеля, зараженными цистами нематод, установлено, что обработка почвы растворами аллилизотиоцианата позволяет снизить количество цист Globodera rostochiensis RoI по сравнению с положительным контролем (необработанный зараженный картофель) в 1,5–3,0 раза в зависимости от сорта. Кроме того, в отличие от растворов аллилизотиоцианата гранулы поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата более эффективны, что делает их перспективными для применения в борьбе с Globodera rostochiensis RoI.*

Ключевые слова: *поликапролактон, органомодифицированная глина, аллилизотиоцианат, гранулы, золотистая картофельная нематода, Solanum tuberosum, нематицидный эффект*

Финансирование. *Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 23-16-00184.*

Для цитирования: Суханова А.А., Прокопчук Ю.А., Ертилецкая Н.Л., Бояндин А.Н., Чураков А.А., Сырцов С.Н. Гранулы на основе поликапролактона с аллилизотиоцианатом для борьбы с золотистой картофельной нематодой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 215–228. DOI: 10.21285/achb.911. EDN: CZUSCD.

INTRODUCTION

Potato is important for agriculture taking the fourth place among the most significant crops in the world[1]. The main potato producers comprising the half of the worldwide potato production are China and India[2]. As a foodstuff and a forage crop, potato is susceptible to a large number of diseases caused by various pathogens including roundworms such as potato cyst nematodes (PCN) [1]. PCN are the group of *Globodera* genera parasites including *G. rostochiensis*, *G. pallida,* and *G. ellingtonae* species. Golden potato cyst nematode *G. rostochiensis* and the pale potato cyst nematode *G. pallida* are serious pests of potatoes around the world and are targets of strict regulatory actions in many countries [2]. These species are characterized by the specific reproduction triggering. Hatching of the second stage juvenile nematodes (J2) from encysted eggs in both species of PCN is initiated by exposure of eggs to potato root leachate, containing hatching factors (HFs) [3, 4]. As the result of their activity, the PCN larvae damage the roots, which leads to a disruption in the nutrient supply of the plant, resulting in the affected crops form small, half-grown and few tubers. Control of PCNs is complicated by the fact that the environmental adaptability of PCNs makes them challenging to control, given their ability to survive without hosts for periods up to 30 years [5–7] and their tolerance to a broad range of cold/warm temperatures [7].

Among the methods of PCN control, the chemical (nematicides), biological and agrophytocenotic ones are distinguished. The modern pesticide market offers a wide range of synthetic nematicides (carbamates, organophosphates, etc.); however, they have a number of drawbacks. In particular, these are high toxicity to humans during treatment, accumulation in soil and contamination of wastewater, impact on soil microflora [8, 9]. Because of the adverse impact on the environment, organophosphate and carbamate nematicides will be increasingly restricted, which will lead to a further reduction in the number of available nematicides [10]. The efficiency of biological methods (fungal preparations) depends strongly on the scale of application and season. Among agrophytocenotic methods, there are groups of biological active substances and plant extracts with nematicidal properties [11]. Isothiocyanates (ITCs) are rather attractive among the substances of plant origin, whose nematicidal activity has long been recognized [12]. The nematicidal activity of ITCs, which are abundant in some cruciferous plants, is related to the ability of their central carbon atom to engage in rapid attachment reactions with biological nucleophiles and covalently modify proteins [13]. In particular, Wood et al. showed that allyl-, ethyl-, 2-phenylethyl-, 2-phenylethyl-, methyl-, and several other ITCs caused high mortality in *G. pallida* J2 phase nematodes [14]. Allylisothiocyanate (AITC) was found to be the most active against nematodes, as at a concentration of 12.5 ppm nematode mortality was shown to reach 87% in three days. It was also shown that at a concentration of 25 ppm mortality reaches 100% in three days, whereas at a concentration of 50 ppm the same mortality rate was observed on the first day [14].

[1]Food and agriculture data. *FAOSTAT Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Available from: http://www.fao.org/faostat/ [Accessed 24th November 2023].

[2]Shahbandeh M. Global potato production 2020, by country. *Statista*. Available from: https://www.statista.com/statistics/382192/global-potato-production-by-country/ [Accessed 24th November 2023].

The environmental friendliness of ITCs application is beyond doubt; however, their efficiency is not always justified due to their instability/volatility, which necessitates their constant high titer in the soil [15]. Based on the foregoing, there is a need, on the one hand, to increase the residence time of ITCs in the soil and, on the other hand, to increase their stability. A possible solution may be to deposit ITCs in a carrier matrix. The matrix based on biodegradable polymer will ensure the gradual release of ITCs in the environment without pollution or the release of harmful products, because biodegradable polymers eventually decompose into water, carbon dioxide and/or methane [16]. Shin et al. encapsulated AITC in *β*-cyclodextrin (*β*-CD) and triacetyl-*β*-CD (TA-*β*-CD) and evaluated the performance as slow releasing active compounds through low-density polyethylene (LDPE)–cyclodextrins (CDs) matrix. During the 15 days of the storage period, L-TACDs maintained more consistent AITC release and a higher concentration than L-CDs. Also, the blending of LDPE and TA-*β*-CD was more compatible with that of LDPE and *β*-CD one [17]. Bernardos et al. encapsulated allylisothiocyanate and other essential oil components in montmorillonite [18]. Among the biodegradable polymers used as agricultural carriers are polycaprolactone, polylactide, cellulose, polyhydroxyalkanoates [15–18].

There are known examples of such carriers for agriculture with proven herbicidal and fungicidal efficacy. For example, Volova et al. developed polymeric microparticle carriers based on PHA for fungicides. High herbicidal activity of the developed microparticles loaded with metribuzin and tribenuron-methyl was demonstrated in the laboratory on the *Elsholtzia ciliata* weed plant [19]. There are not so many studies specifically on the encapsulation of biologically active substances with nematicidal activity. Among them there is the study by Castillo et al. who developed controlled release formulations of rue essential oil in chitosan and alginate matrices obtained by ionic gelation for control *Melodogyne* ssp. nematodes. Encapsulated rue essential oil showed equal or superior nematicidal activity against the nematode *Melodogyne* ssp., compared to free oil and a synthetic nematicide such as carbofuran, without having a phytotoxic effect on the plant [20]. Piao et al. in their study encapsulated essential oil of flesh fingered citron in *β*-cyclodextrin by embedding and investigated release from the capsules compared to unembedded essential oil. The macrocapsules enabled 77% mortality of *Caenorhabditis elegans* after 4 h and 100% within an additional half-hour. Overall, microencapsulation improved stability of the essential oils and prevent product loss due to adverse environments exposed to the air, encapsulating flesh fingered citron essential oil in microcapsules has great potential as a new nematicide [21]. Since ITCs are quite volatile substances, there is a need not only to select a matrix for encapsulation, but also to select a proper encapsulation method and binder materials. Such materials (clays, CDs, collagen) may have hydrogen or carboxyl groups, or have moderate moisture absorption, which allows an ITC to be retained due to diffusion or adsorption and can then be mixed with a polymer matrix by extrusion.

Thus, the aim of this study was to obtain extruded granules based on poly-ε-caprolactone (PCL) and organomodified nanoclay montmorillonite (MMT) deposited with AITC, to study their morphological and chemical characteristics and to evaluate their nematicidal efficacy against PCNs in vitro.

MATERIALS AND METHODS

PCL was used as biodegradable material for obtaining of composite granules. The used PCL (“Sigma Aldrich”, USA) had M_w = 80 kDa, C_x = 52%, T_m = 90 °C. MMT under the tradename “Monamet-101” (“Metaclei”, Russia) with particle size <125 μm was used as a filler material. Allyl isothiocyanate (AITC) (“Zoranchem”, China) was used as a nematicidal agent for deposition into the composite granules.

As AITC is a highly volatile compound, it was necessary to preliminary encapsulate it into the filler according to de Souza et al. [22]. AITC (50 g) and MMT (25 g) in a ratio 2:1 added in the solution, containing distilled water (150 ml) and Tween-80 (10 g). The suspension was homogenized on magnetic stirrer at 800 rpm or by ultrasonication and then dried at 110 °C for 8 hrs. Further, a modification of the conditions for preparation of the complexes was undertaken to achieve higher encapsulation efficiency. Specifically, methanol was used as a solvent instead of water to lower the drying temperature of the complexes down to 80 °C. Additionally, the ratio of AITC and MMT was changed from 2:1 to 1:2, 1:3 and 1:5 while the proportions of all other components remained unchanged.

Encapsulation efficiency was determined according the method described below. The obtained powder with encapsulated AITC was blended with PCL in ratio 1:1 and extruded on a single-screw single-zone extruder Bestruder 2v2 (“BestFilament”, Russia) at 90 °C. The extruded filament was granulated manually. AITC content in the obtained granules was 0.9% (9 mg/g).

Encapsulation efficiency was determined according to the method by Shin et al. [17] using ultrasonic extraction and chromatography. 50 mg of the obtained AITC/MMT complex was suspended in distilled water (1 ml) and hexane (24 ml). The sample was then sonicated in an ultrasonic bath for 20 mins. The suspension was transferred into centrifuge tubes and centrifuged at 2500 rpm for 10 min. The content of AITC in the resulting supernatant was determined using GC. AITC content in complexes was analyzed using Agilent 6890N gas chromatograph integrated with Agilent 5975C mass spectrometer and equipped with Agilent VF-200ms column (length = 60 m, internal diameter = 250 μm, polyt rifluoropropylmethylsiloxane sorbing layer with thickness = 0.10 μm). Helium was used as a carrier gas at 1.2 ml×min^{-1} flow rate. The sample was introduced in the splitless mode. The input device and interface temperatures were set to 220 °C and 230 °C, respectively. Operating temperature of the oven: 80 °C for 3 minutes, then heating to 220 °C at 10 °C×min^{-1} rate, holding the temperature for 5 minutes. The samples were ionized by electron impact (70 eV). MSD Chemstation ver. E.02.02.1431 software was used for processing of the results. Encapsulation efficiency was determined according to the formula:

$$E_{enc}, \% = \frac{C_d}{C_T} \times 100, \quad (1)$$

where C_d – AITC content in the sample, determined by gas chromatography, g/g; C_T – theoretical maximum inclusion of AITC, g/g.

The efficiency of deposition of AITC into PCL/MMT composite granules was also determined by ultrasonication and gas chromatography, but the sample preparation differed. Approximately 10 mg of the obtained composite granules were dissolved in chloroform (1 ml). After complete dissolution, the polymer was precipitated by adding 9 ml of hexane. The resulting suspension was sonicated in an ultrasonic bath for 20 minutes, transferred into centrifuge tubes and centrifuged at 2500 rpm for 10 min. The content of AITC in the resulting supernatant was determined by gas chromatography. Deposition efficiency was determined according to the formula:

$$E_{dep}, \% = \frac{C_{gd}}{C} \times 100, \quad (2)$$

where C_{gd} – AITC content in the sample, determined by gas chromatography, g/g; C_{gT} – theoretical maximum deposition of AITC into the granules, g/g.

Microstructure of the obtained granules was studied by scanning electron microscopy (SEM) with TM-3000 ("Hitachi", Japan) scanning microscope (equipment of Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"). Previously, the samples were coated with platinum (at 10 mA, for 45 s) with Emitech K575X sputter coater. Elemental analysis was performed using BRUKER XFlash 430 H microanalysis system integrated in TM-3000. The results were processed in QUANTAX 70 software (ver.1.3).

Chemical characteristics of granules prepared and of AITC used (impurities presence, chemical bonds formation/destruction) was studied by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) using the Nicolet iS10 FT-IR spectrometer ("Thermo Scientific", USA) and the ITX Smart prefix ("Thermo Scientific", USA) with a diamond crystal by disturbed total internal reflection method (DTIR). The analyses were carried out with a spectral resolution of 4 cm^{-1}, averaged over 32 scans, in the range of 4000–400 cm^{-1}. The obtained IR-Fourier spectra were processed in the OMNIC software applying advanced correction of disturbed total internal reflection.

Thermal characteristics of the granules were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and were performed under the given conditions using SDT Q600 thermal analyzer ("TA Instruments", USA). The analyzed granules were fragmented with a sharp blade into particles of about 1 mm in size. Several dozen of such particles were used for analysis.

Nematicidal activity of the obtained granules was tested against *G. rostochiensis* pothotype Ro1 in experimental soil ecosystems in laboratory. A synthetic nematicide oxamyl ("Corteva", USA) was used as control. Nematode infestation was performed on potato varieties "Krasnoyarskiy ranniy" (originators – Krasnoyarsk State Agrarian University (Krasnoyarsk region, Russia); Lorch Potato Research Institute (Moscow oblast, Russia)) and "Pushkinets" (originator – Tver State Agricultural Academy (Tver oblast, Russia). Soil, *G. rostochiensis* cysts (50 cysts per one pot) and a pre-germinated potato tuber were preliminary added in the experimental pots. The obtained PCL/MMT/AITC granules were introduced into the experimental pot in the amount of 50 and 100 mg per pot, based on the effective dosages for AITC according to Wood et al. [14]. For each potato variety there were seven experimental groups (in five repeats): 1 – soil treated with oxamyl (28 mg per pot); 2 – soil treated with 40 ml of AITC solution in conc. 10.9 μl/l; 3 – soil treated with 40 ml of AITC solution in conc. 21.7 μl/l; 4 – soil treated with 50 mg of PCL/MMT/AITC granules (dosage, similar to group 2); 5 – soil treated with 100 mg of PCL/MMT/AITC granules (dosage, similar to group 3), K+ – soil with cysts without the addition of the preparation (positive control), K- – intact soil without cysts and addition of the preparation (negative control).

The experiment was performed during June-July 2022. At the end of the experiment, cysts were counted on potato roots from the pot according to intra-laboratory method. Examination of the roots was carried out without removal of plants under a binocular with 3x magnification. Potato stems were also counted and measured in the end of the experiment.

RESULTS

To maintain AITC effects and to avoid thermal degradation during extrusion, AITC was first incorporated in MMT. Gas chromatography showed that encapsulation efficiency of AITC in MMT was only 1.6%. According to SEM data, MMT particles mostly have anisotropic external structure forming spherical agglomerates up to 200 μm in size (Figs. 1, *a* and 1, *b*). The surface of the particles prior the ultrasonication is well smoothed and without porosity. However, after ultrasonication of MMT and AITC encapsulation, the surface of the particles changed and became more structurally porous (Figs. 1, *c* and 1, *d*). Thus, it can be suggested that adsorption of AITC by MMT occurs by diffusion in micropores that allows AITC retention by MMT.

To confirm the inclusion of AITC in MMT, elemental analysis was also used. According to the results, in MMT prior ultrasonication O, C, Si, Na, Ca were determined in the ratio of atomic percent 41.6, 48, 5.9, 2.6, 0.6 and 0.37%, respectively. When AITC was incorporated, distinctive elements S and N appeared in the ratio of 7 and 5%, respectively. All elements can be found in the resulting complex, but their ratio changes depending on the exposure time of MMT/AITC complex, as shown in Table 1. This indicates that AITC gradually volatilizes, that requires its introduction into a more compact polymer matrix.

Table 1. Elemental atomic percentage in montmorillonite/allylisothiocyanate complex depending on the exposure time

Таблица 1. Атомное процентное содержание элементов в комплексе монтмориллонита/аллилизотиоцианата в зависимости от времени экспозиции

Elemental composition, at.%	Time, hrs		
	1.00	6.00	12.00
O	42.00	42.00	42.00
C	39.00	39.00	39.00
Si	5.90	5.90	5.90
Na	0.49	0.49	0.49
Ca	0.68	0.68	0.68
S	7.00	6.20	5.70
N	5.00	4.10	3.90

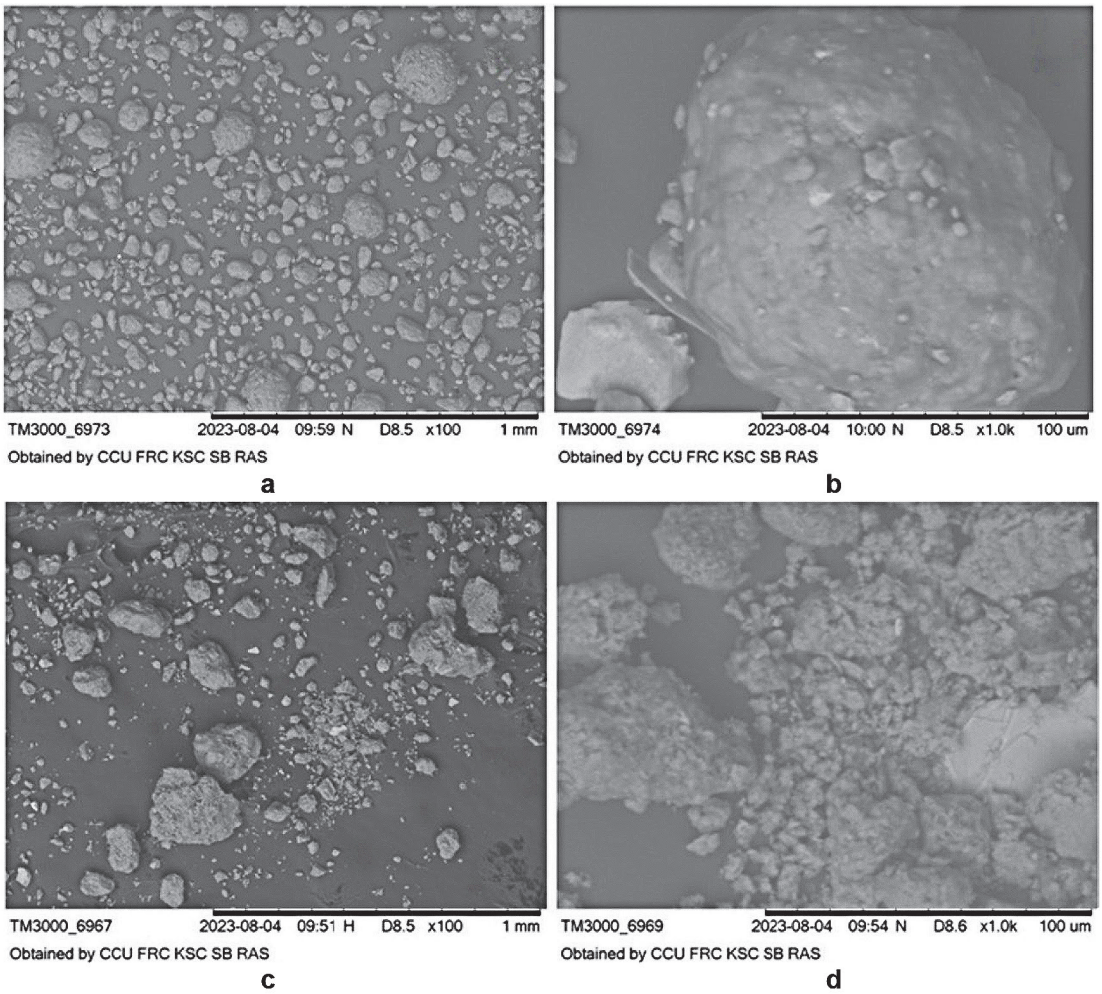


Fig. 1. Scanning electron microscopy image of montmorillonite at 100x (a) and 1000x (b) magnification and of montmorillonite/allylisothiocyanate complex at 100x (c) and 1000x (d) magnification

Рис. 1. Полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения монтмориллонита при увеличении 100x (a) и 1000x (b) и комплекса монтмориллонита/аллилизотиоцианата при увеличении 100x (c) и 1000x (d)

The efficiency of AITC encapsulation in MMT, depending on the conditions (Table 2), ranged from 0.76 to 29.83%. The use of methanol as the liquid phase has a significant effect on encapsulation efficiency as AITC is highly soluble in methanol, but has a low solubility in water (2 mg/ml at 20 °C). In addition, the high volatility of methanol probably allowed to reduce both the drying temperature of the complex from 110 to 80 °C and drying time compared to the case when water was used as a liquid phase, and consequently, to reduce the evaporation of AITC as the solvent evaporates.

According to HPLC results of the prepared complexes, the best EE value (29.8%) and, as a consequence, concentration of AITC in the complex (12.3%) was observed for AITC/MMT complex prepared in methanol with initial AITC/MMT ratio 1:2 and agitated with magnetic stirrer (no. 6 in Table 2).

Table 2. Encapsulation efficiency of montmorillonite/allylisothiocyanate complexes prepared in different conditions

Таблица 2. Эффективность инкапсуляции комплексов монтмориллонита/аллилизотиоцианата, приготовленных в различных условиях

Allylisothiocyanate/ montmorillonite ratio	Soluble phase	Agitation	Tween80	Concentration of allylisothiocyanate in the complex, %	Encapsulation efficiency, %
2:1	Water	Ultasonication	+	2.3	3.96
			-	0.5	0.76
		Magnetic stirrer	+	0.6	1.06
			-	2.1	3.09
	Methanol		+	12.3	20.89
1:2				7.8	29.83
1:3				0.6	2.55
1:5				0.3	1.90

This complex was further used for preparation of composites with PCL by extrusion. As a result, the concentration of AITC in the composite granules amounted only 1.06%, which was probably due to thermal degradation during extrusion. However, this amount of AITC was sufficient for further application in efficacy test against *G. rostochiensis*.

To confirm the theory of AITC adsorption in MMT due to diffusion, FT-IR was performed. In the IR spectrum of the initial MMT small peaks at 3656 cm^{-1}, 2945 cm^{-1} and 2867 cm^{-1}, which correspond to asymmetric and symmetric vibrations of CH_2 groups, can be observed (Fig. 2, *1*). Peaks in the area of 1640 cm^{-1}, 1540 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} correspond to vibrations of NH- or C-N groups, which are characteristic for dialkyldimethylammonium chloride used for MMT treatment. The peaks at 1485 cm cm^{-1}, 1475 cm^{-1} are characteristic of OH- stretching and bending vibrations of free and bound water. The observed broad band with a maximum at 1004 cm^{-1} reflects stretching and bending vibrations of Si-O and Al-O bonds. Specifically, the bands in the area of 890-970 cm^{-1} are related to stretching vibrations of Si-O and Al-O bonds, while in the rest of the area up to 1200 cm^{-1} bending vibrations of Si-O bonds are present. The broad band at 1027 cm^{-1} refers to the stretching vibrations of Si-O-Si tetrahedrons of the silicon-oxygen lattice, while the bands of bending vibrations of Me-O are observed at 469 and 515 cm^{-1}. The band at 796 cm^{-1} corresponds to Si-O-Si vibrations of SiO_4 tetrahedral rings.

The IR spectrum of AITC (Fig. 2, *2*) showed the presence of characteristic peaks in the area of 2100 cm^{-1}, 2165 cm^{-1} and 700 cm^{-1} corresponding to vibrations of -NCS (isothiocyanate) group, as well as peaks in the area of 1000 cm^{-1} and 965 cm^{-1} corresponding to C-H groups and $CHCH_2$. Small peaks in the 2890 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} area represent symmetrical vibrations of CH_2 groups.

When AITC is encapsulated in MMT (Fig. 2, *3*), the broadening of the peak in the 3656 cm^{-1} area and the change in the height of the peaks at 2945 cm^{-1} and 2867 cm^{-1} can be seen on the IR spectrum. Additionally, the appearance of extra peak in the area of 2100 cm^{-1} corresponds to the vibrations of isothiocyanatic group –NCS. A decrease in the width of the peaks in the area of 1200 cm^{-1} and 900 cm^{-1} corresponding to strain vibrations of Si-O bonds was also observed. Thus, it can be concluded that AITC encapsulation in MMT does not lead to the formation of new bonds and AITC encapsulation occurs mainly due to diffusion processes.

Finally, on the FTIR spectra of PCL/MMT/AITC granules (Fig. 2, *5*) the peaks at 975-2860 cm^{-1} and 1750-1700 cm^{-1} characteristic for PCL (Fig. 2, *4*) corresponding to strong stretching vibrations of CH_2- and C=O groups respectively were clearly visible. Vibrations of SiO and SCN groups were not observed. In general, FTIR spectrum of the obtained PCL/MMT/AITC was similar to that of PCL.

TGA data of MMT, MMT/AITC complex, AITC and PCL is presented in Figs. 3–6. On TGA spectrum of MMT (Fig. 3) in the area of 150 °C dehydration and decrease in weight on 3.9% can be observed. In the area of 200–550 °C multistage decrease in weight on 10.7% occurred which is associated with the release of heat. This process is related to alkyldimethylammonium thermolysis followed by vapor release of pelargonic acid and pelargonaldehyde in the area of 200–400 °C, as well as with release of carbon dioxide in the area of 300–550 °C as the result of oxidation of organic compounds. The described effects are probably due to the technique of MMT modification that was confirmed by FTIR-analysis. In the area of 550–780 °C release of carbon dioxide occurred with heat absorption occurred followed by decrease in weight on 4.7%. These effects are probably the result of calcium carbonate inclusion in the samples.

TGA spectrum of AITC (Fig. 4) showed the general weight loss occurring between 46 and 120 °C, that confirms the volatile nature of AITC. The complete evaporation of AITC occurs above 120 °C and the maximal evaporation rate is observed at 112 °C.

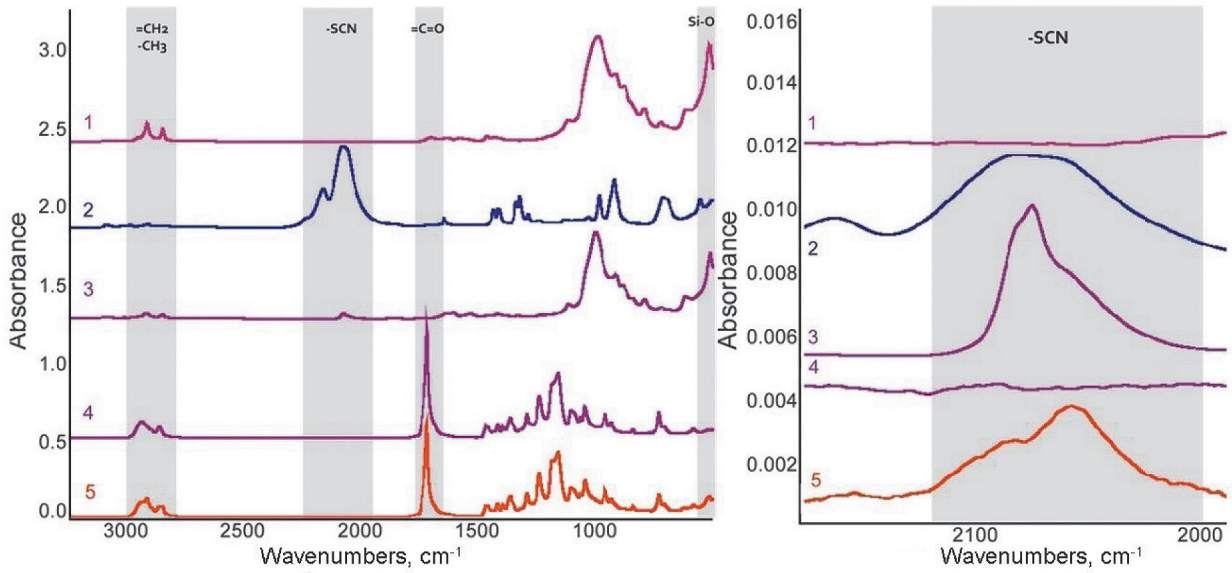
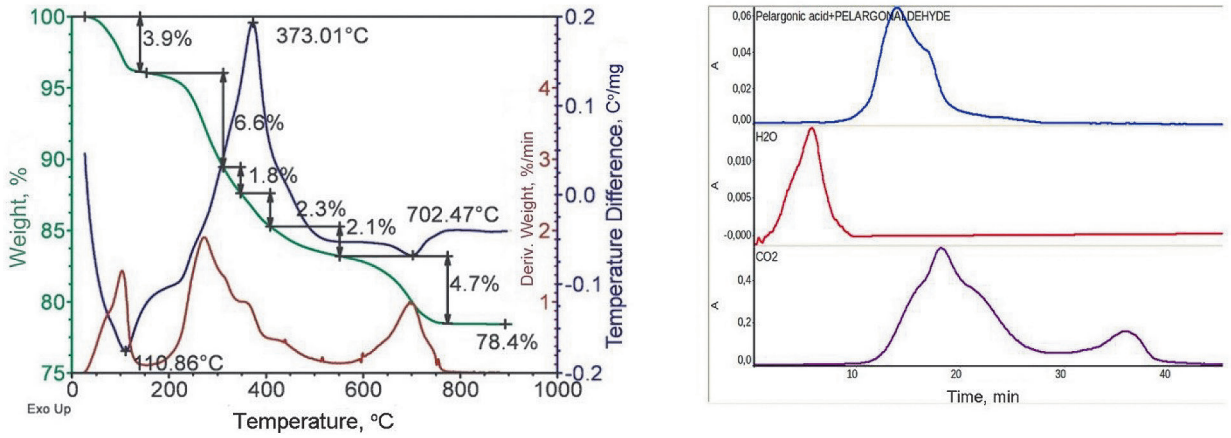


Fig. 2. FT-IR spectra of pure MMT (1), pure allylisothiocyanate (2), montmorillonite/allylisothiocyanate complex (3), poly-ε-caprolactone (4) and poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules (5)

Рис. 2. ИК-Фурье спектры чистого монтмориллонита (1), чистого аллилизотиоцианата (2), комплекса монтмориллонита/аллилизотиоцианата (3), поликапролактона (4) и гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата (5)



a b

Fig. 3. Thermogram (a) and gas release profile (b) for montmorillonite sample

Рис. 3. Термограмма (a) и профиль газовыделения (b) для образца монтмориллонита

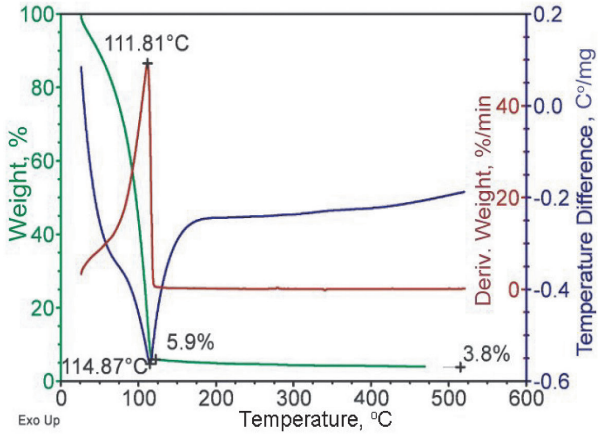


Fig. 4. Thermogram for allylisothiocyanate sample

Рис. 4. Термограмма для образца аллилизотиоцианата

On TGA spectrum of MMT/AITC complexes (Fig. 5) in the area of 100 °C dehydration can be observed followed by weight loss on 1.0%. In comparison with the thermogram of MMT, this value decreased by 2.9%, which probably means that part of the intramolecular water was replaced by AITC molecules encapsulated in MMT. In the area of 150–450 °C a multistage weight loss on 21.6% occurred which is associated with release of heat. In the area of 150–250 °C evaporation of AITC occurs and the further heating resulted in oxidative destruction of absorbed AITC with release of SO_2, CO_2, HCOH и CS_2. In the area of 550–780 °C carbon dioxide release occurred associated with heat absorption and followed by weight loss on 4.7%. As was mentioned above, the described effects are due to presence of calcium carbonate in the samples.

TGA spectrum of MMT/AITC complex slightly differed from that of MMT. The change in thermal behavior of the sample was visible. According to FTIR-analysis of the released gases, it can be suggested that after treatment of MMT with AITC, the latter replaces alkyldemethylammonium in the structure (pores, surfaces) of MMT. Comparing the temperature of evaporation of pure AITC and AITC from MMT surface it can be observed that it increased from 112 up to 200. This can be explained by AITC sorption by MMT. These effects can promote prolonged effect of AITC.

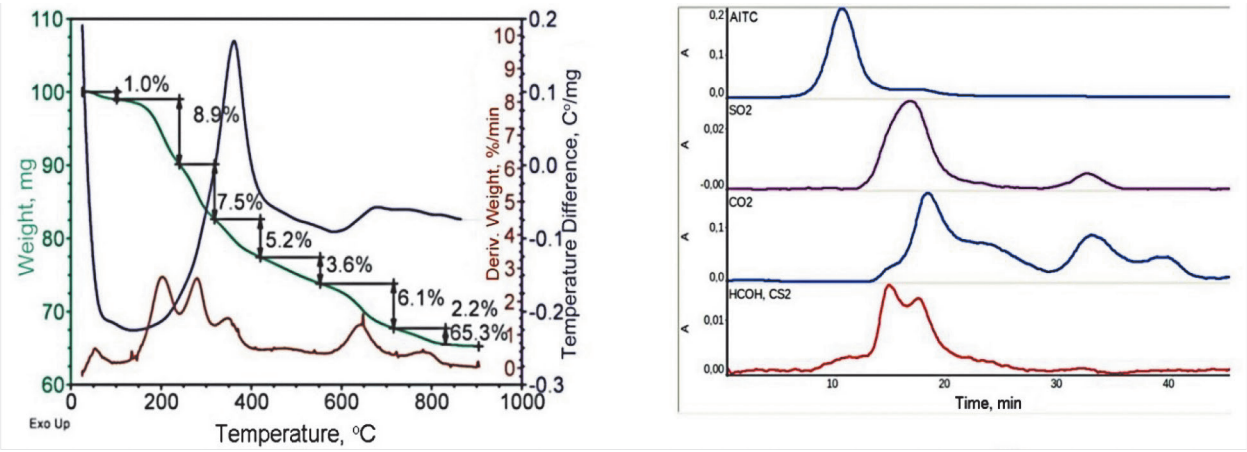


Fig. 5. Thermogram (a) and gas release profile (b) for montmorillonite/allylisothiocyanate complex

Рис. 5. Термограмма (a) и профиль газовыделения (b) для комплекса монтмориллонита/аллилизотиоцианата

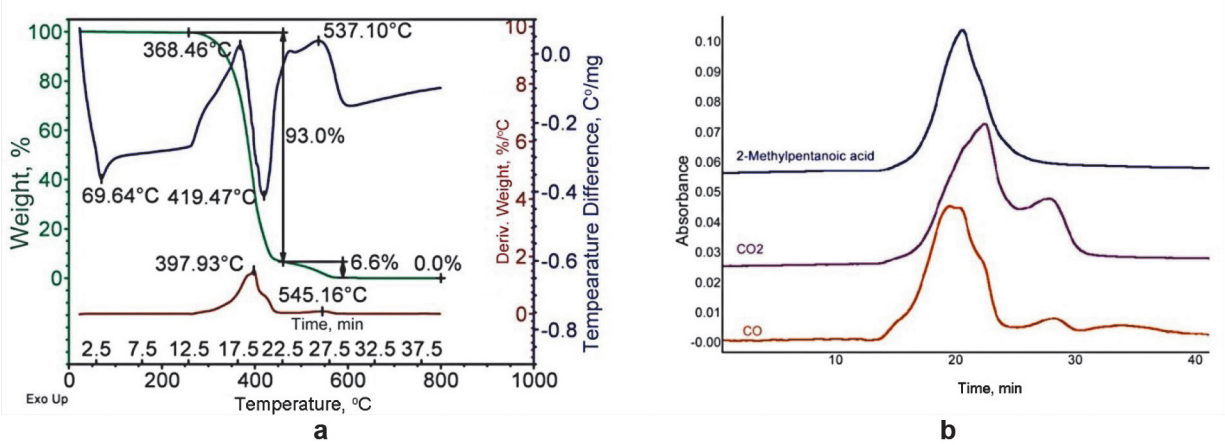


Fig. 6. Thermogram (a) and gas release profile (b) for poly-ε-caprolactone sample

Рис. 6. Термограмма (a) и профиль газовыделения (b) для образца поликапролактона

The PCL thermogram (Fig. 6) shows that polymer degradation occurs in the temperature range of 250–600 °C. The degradation of the polymer occurs with the release of 2-methylvaleric acid (or its homologue), carbon mono- and dioxide.

The thermogram of the PCL/MMT/AITC granules (Fig. 7) shows that its degradation occurs in the temperature range of 150–600 °C. Similar to AITC/MMT complexes, evaporation of AITC in the granules occurs in the temperature range of 150–250 °C (as in AITC-MMT). AITC, 2-methylvaleric acid (or its homologue), carbon mono- and dioxide were found in the gas phase of the pyrolysis products.

The effect of AITC on the growth of *G. rostochiensis* and on development of their cysts on potato roots was studied using "Krasnoyarskiy Ranniy" and "Pushkinets" potato cultivars. Regardless of the treatment and potato variety, visually the roots of all the experimental plants did not differ significantly (Figs. 8 and 9).

However, the predictably higher number of cysts was observed for positive control (Fig. 10). It was found that treatment with AITC solutions resulted in 1.5–3 times, depending on the potato variety, reduction of the number of cysts compared to the positive control. In addition, increase in AITC concentration of the solution up to 21.7 μg/l did not lead to a significant difference in the number of cysts for the variety "Krasnoyarskiy Ranniy", whereas for the variety "Pushkinets" the increase in AITC concentration resulted in a decrease in the number of cysts on the roots down to 120. In contrast to pure AITC solutions, PCL/MMT/AITC granules were more effective. When treated with 50 mg and 100 mg of the granules, the number of cysts decreased down to 125 nematodes, which is comparable to pure AITC solution and 2.4 times less than in the positive control. However, this effect was demonstrated only for the potato variety "Krasnoyarskiy Ranniy". For the potato variety "Pushkinets" regardless of the amount of granules introduced, the number of cysts was 140. It can be concluded that at such terms the amount of granules introduced did not reliably affect their efficiency.

It should be noted that the inclusion of AITC in granules intended for slow-release application and a similar effect can be achieved by increasing both the time of incubation in the soil and ITC concentration in the granules. When comparing the average number of stems and the average stem heights, for neither of these parameters any significant difference was observed. However, it should be noted that the number of stems for "Krasnoyarskiy ranniy" variety

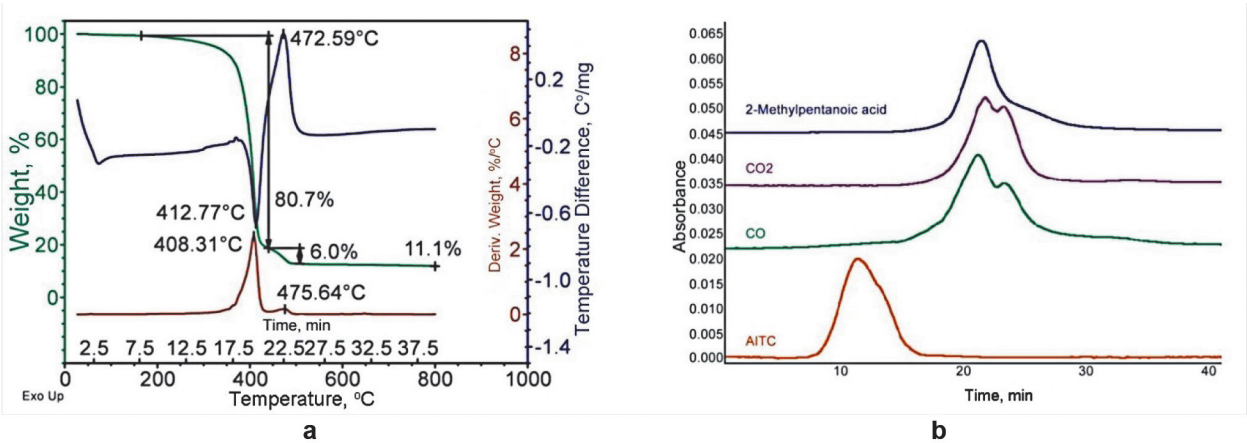


Fig. 7. Thermogram (a) and gas release profile (b) for poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules

Рис. 7. Термограмма (a) и профиль газовыделения (b) для гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата

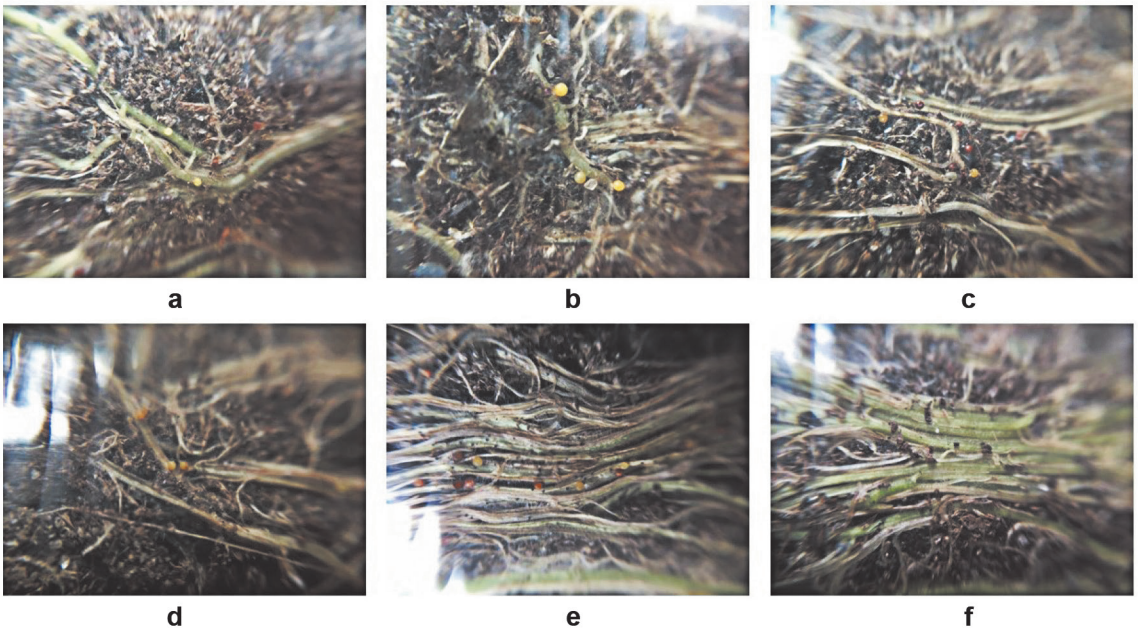


Fig. 8. Roots of potato Krasnoyarskiy ranniy, infested with *Globodera rostochiensis* cysts, two months after treatment with: a – allylisothiocyanate solution conc. 10.87 mcg/l; b – allylisothiocyanate solution conc. 21.75 mcg/l; c – 50 mg of poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules; d – 100 mg of poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules; e – positive control; f – negative control

Рис. 8. Корни картофеля сорта Красноярский ранний, зараженные цистами *Globodera rostochiensis*, через два месяца после обработки: a – раствором аллилизотиоцианата в концентрации 10,87 мкг/л; b – раствором аллилизотиоцианата в концентрации 21,75 мкг/л; c – 50 мг гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата; d – 100 мг гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата; e – положительный контроль; f – отрицательный контроль

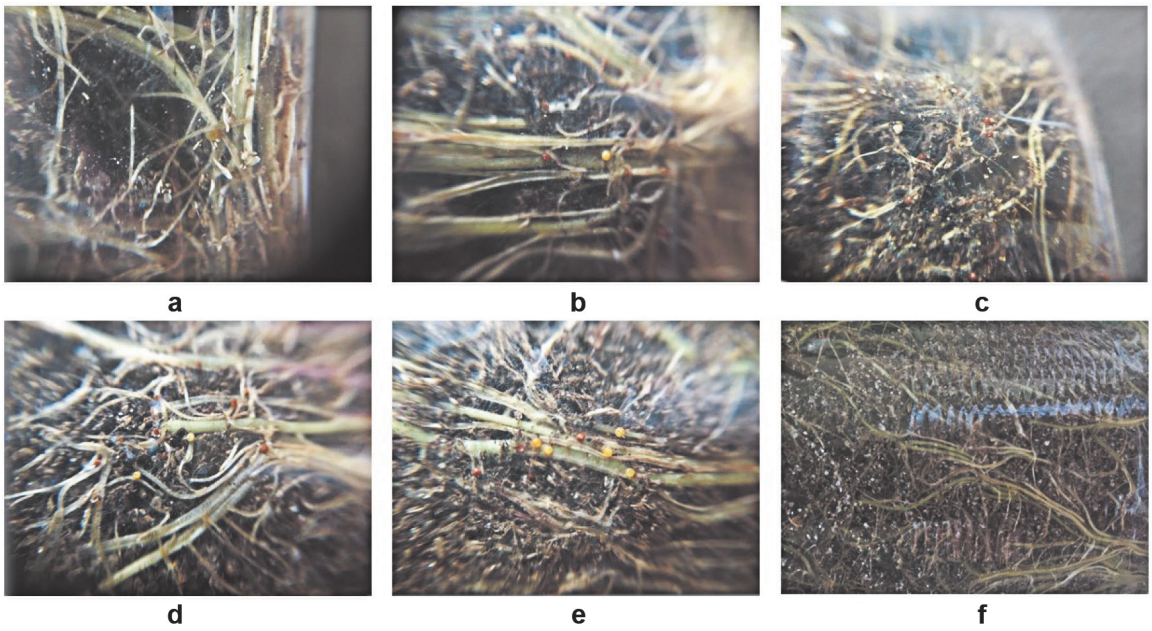


Fig. 9. Roots of potato Pushkinets, infested with *Globodera rostochiensis* cysts, two months after treatment with: a – allylisothiocyanate solution conc. 10.87 mcg/l; b – allylisothiocyanate solution conc. 21.75 mcg/l; c – 50 mg of poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules; d – 100 mg of poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules; e – positive control; f – negative control

Рис. 9. Корни картофеля Пушкинец, зараженные цистами *Globodera rostochiensis*, через два месяца после обработки: a – раствором аллилизотиоцианата в концентрации 10,87 мкг/л; b – раствором аллилизотиоцианата в концентрации 21,75 мкг/л; c – 50 мг гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата; d – 100 мг гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата; e – положительный контроль; f – отрицательный контроль

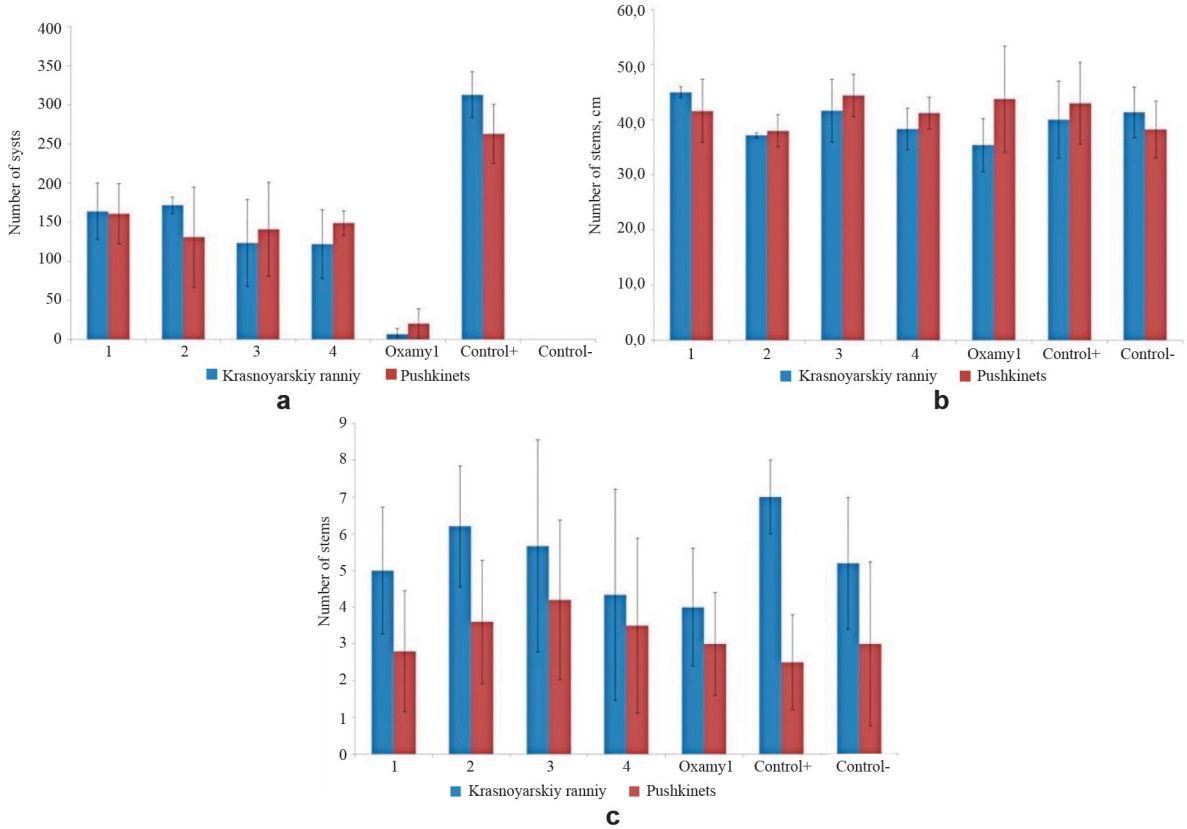


Fig. 10. Nematicidal and growth effects of poly-ε-caprolactone/montmorillonite/allylisothiocyanate granules on potato varieties Krasnoyarskiy Ranniy and Pushkinets two months after the treatment: a – number of cysts; b – height of potato stems; c – number of stems

Рис. 10. Нематицидный и ростовой эффекты гранул поликапролактона/монтмориллонита/аллилизотиоцианата на сортах картофеля Красноярский ранний и Пушкинец через два месяца после обработки: a – количество цист; b – высота стеблей картофеля; c – количество стеблей

was higher than for "Pushkinets" variety, which is probably due to the physiological differences of plants. Treatment with 50 mg of PCL/MMT/AITC granules and with 21.7 μg/L AITC solution resulted in an insignificant increase in the number of stems.

DISCUSSION

This study demonstrates the nematicidal effect of AITC deposited in a biodegradable polymer matrix. The need for encapsulation caused by the volatility of isothiocyanates and their ability to degradate in soil has been repeatedly demonstrated in previous studies [14, 23, 24]. Typically, the nematicidal activity of isothiocyanates is determined by the method of their preparation and by their chemical nature (e.g., aliphatic, aromatic, etc.) [25–29]. It was also shown that AITC can cause oxidative damage of nematodes DNA and the accumulation of toxic metabolites in their cells [30].

According to numerous studies, AITC and benzyl isothiocyanate (BITC) are considered to be the most potent nematicidal ITCs in vitro [26, 31, 32]. As Wood et al. showed, among eight isothiocyanates tested (BITC, MITC, EITC, PITC, etc.), the highest mortality rate of *G. pallida* 2nd stage juveniles was observed for AITC at an exposure concentration of 25 μl/l. In addition, a dose-response analysis by Ren et al. showed that AITC is high effective against not only root-knot nematodes (LD_{50} = 18.046 mg/kg), but also has a moderate effectiveness against fungal pathogens (LC_{50} = 27.999–29.497 mg/kg) and weeds (LC_{50} = 17.300–47.660 mg/kg) [32]. AITC is also known to have higher toxicity against root-knot nematodes (*Meloidogyne* spp.) compared to phenyl isothiocyanate [30, 31].

Encapsulation of AITC in MMT and its deposition in the polymer granules allows to prolong its biological activity and to use soil application in solid form instead of biofumigation. In this study, we assume that the encapsulation of AITC in MMT occurred mainly due to diffusion and surface adsorption of the isothiocyanate. Despite the fact that according to the FTIR spectra of the AITC/MMT complex the disappearance of several peaks in the area from 2500 cm^{-1} was observed, which is most likely due to the washout of the MMT treatment (dialkyldimethyl ammonium chloride), no qualitatively new bonds were formed. However, the possibility of the appearance of hydrogen bonds should not be excluded. Encapsulating AITC in an intermediate product (MMT, β-cyclodextrin, etc.) allows the isothiocyanate to be retained and uniformly blended with the polymer. In the study by Frankova et al., volatility tests showed that encapsulation of AITC in MMT allowed to maintain its content in MMT at the level of 60% and extend its release up to 7 days at 25 °C, and up to 1 day at 37 °C. Meanwhile, pure AITC evaporated almost

immediately, regardless of temperature [18]. Concerning this, temperature plays a significant role in the method of obtaining PCL based granules. Since the boiling point of AITC is around 151–152 °C and the melting point of PCL is around 90 °C, it can be assumed that AITC undergoes partial thermal degradation during the extrusion. Thus, after extrusion concentration of AITC in the granules drops in 20 times form the predicted, which was resulted by the temperature impact and its duration in the process of extrusion. A solution to the further application of this approach may be the use of stabilizers for AITC and an increase in its concentration in MMT and, accordingly, in the granules.

It is known that the controlled release of AITC can be affected by ambient humidity and temperature. In the study on the prolonged release of AITC from mustard flour which was added to PLA matrices obtained by electrospinning, it was shown that rehydration of mustard flour activated the hydrolysis reaction, which led to release of AITC. The release at 20 °C varied from 2 to 17 mg/g within 200 hours and depended on the load of the matrices and on the PLA/polyethylene oxide ratio [33].

In the potato experiment, AITC/MMT/PCL granules were introduced in the cyst infested soil with potato tubers "Krasnoyarskiy Ranniy" and "Pushkinets". Soil moisture was maintained at 60% and soil temperature was 18–20 °C. These potato varieties were chosen as test crops due to their approval for use in 11 regions of Russia according to the State Register of Selection Achievements Admitted for Usage (National list)[3]. Both varieties lack the resistance to *G. rostochiensis*. However, there are more than 80 PCN-resistant varieties and hybrids, 15 of which are of domestic selection. PCN-resistance is determined by the presence of the H1 and Gro1-4 genes in the plant genome [11, 34, 35].

In contrast to commercial pesticide Vydate 5G® (control; the active ingredient oxamyl), the developed nematicidal granules did not completely suppress the viability of nematode cysts. Oxamyl is a well-known nematicide whose effectiveness has been proven against *G. rostochiensis* [11]. One reason for its continuous use is its short half-life in soil that ranges from a few hours to several days and depends on soil pH. Because of its rapid degradation in soil, oxamyl is considered to be relatively safe, but this affects its long-term efficacy [36]. However, the use of such nematicides is primarily limited by high toxicity (including carcinogenicity) to humans and other non-target organisms [37].

In contrast to the negative control, in the experimental groups a certain number of cysts on plant roots were observed by the end of the experiment. However, as described above, these studies require more time or an increase in the concentration of AITC in the granules. Although research on encapsulation of biologically active substances in a polymer matrix against nematodes is at its early stage of development, the use of the presented technique can be expected to increase the efficiency of isothiocyanates and reduce environmental pollution. The main challenge associated with the development of such slow-release formulations is to match and outperform the existing pesticides both in terms of field efficiency and cost.

CONCLUSION

The study demonstrated the efficiency of a slow-release nematicide formulation prepared by coextrusion of AITC/MMT complex and a low-melting biodegradable polymer. The appropriate conditions allowing a high degree of AITC encapsulation (up to 30%) and preservation of its biological activity during the extrusion process were chosen. The prepared formulation has been shown to be effective against *G. rostochiensis* RoI, which allows its practical use in agriculture. The obtained results demonstrate the promise of using the coextrusion principle for the development of slow-release formulations for agriculture.

REFERENCES

1. Burlingame B., Mouille B., Charrondiere R. Nutrients, bioactive non-nutrients and anti-nutrients in potatoes. Journal of Food Composition and Analysis. 2009;22(6):494-502. DOI: 10.1016/j.jfca.2009.09.001.

2. Subbotin S.A., Franco J., Knoetze R., Roubtsova T.V., Bostock R.M., del Prado Vera I.C. DNAbarcoding, phylogeny and phylogeography of the cyst nematode species from the genus Globodera (Tylenchida: Heteroderidae). Nematology. 2020;22(3):269-297. DOI: 10.1163/15685411-00003305.

3. Perry R.N. Dormancy and hatching of nematode eggs. Parasitology Today. 1989;5(12):377-383. DOI: 10.1016/0169-4758(89)90299-8.

4. Devine K.J., Byrne J., Maher N., Jones P.W. Resolution of natural hatching factors for golden potato cyst nematode, Globodera rostochiensis. Annals of Applied Biology. 1996;129(2):323-334. DOI: 10.1111/j.1744-7348.1996.tb05755.x.

5. Rowe J. Globodera rostochiensis (yellow potato cyst nematode). CABI Compendium. 2008. DOI: 10.1079/cabicompendium.27034.

6. Duan Y., Chen L., Liu G., Li H., Wang X., Wang Y., et al. Plant Pathogenic Nematodes: The Economic Importance of Plant Pathogenic Nematodes. Beijing: Sinece Press; 2011, p. 1-2.

7. He Y., Wang R., Zhao H., Ren Y., Agarwal M., Zheng D., et al. Predicting potential global distribution and risk regions for potato cyst nematodes (Globodera rostochiensis and Globodera pallida). Scientific Reports. 2022;12:21843. DOI: 10.1038/s41598-022-26443-0.

8. Dias E., Costa F.G., Morais S., de Lourdes Pereira M. A review on the assessment of the potential adverse health effects of carbamate pesticides. Topics in Public Health. 2015. DOI: 10.5772/59613.

9. Saxena G., Bharagava R.N. Bioremediation of industrial waste for environmental safety. Volume I: Industrial waste

[3]Pushkinets. *Register of selection achievements*. Available from: https://gossortrf.ru/registry/gosudarstvennyy-reestr-selektsionnykh-dostizheniy-dopushchennykh-k-ispolzovaniyu-tom-1-sorta-rasteni/pushkinets-kartofel/ [Accessed 24th November 2023] / Пушкинец // Реестр селекционных достижений. Режим доступа: https://gossortrf.ru/registry/gosudarstvennyy-reestr-selektsionnykh-dostizheniy-dopushchennykh-k-ispolzovaniyu-tom-1-sorta-rasteni/pushkinets-kartofel/ (дата обращения: 24.11.2023).

and its management. Singapore: Springer Singapore; 2020, 447 p. DOI: 10.1007/978-981-13-1891-7.

10. Chen J., Li Q.X., Song B. Chemical nematicides: recent research progress and outlook. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2020;68(44):12175-12188. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c02871.

11. Sukhanova A.A., Boyandin A.N., Ertiletskaya N.L. Potato cyst nematode management strategies: current situation and promising approaches. ASC Agricultural Science & Technology. 2022;2(3):415-425. DOI: 10.1021/acsagscitech.1c00274.

12. Ellenby C. The influence of crucifers and mustard oil on the emergence of larvae of the potato-root eelworm, Heterodera rostochiensis Wollenweber. Annals of Applied Biology. 1945;32(1):67-70. DOI: 10.1111/j.1744-7348.1945.tb06761.x.

13. Brown K.K., Hampton M.B. Biological targets of isothiocyanates. Biochimica et Biophysica Acta – General Subjects. 2011;1810(9):888-894. DOI: 10.1016/j.bbagen.2011.06.004.

14. Wood C., Kenyon D.M., Cooper J.M. Allyl isothiocyanate shows promise as a naturally produced suppressant of the potato cyst nematode, Globodera pallida, in biofumigation systems. Nematology. 2017;19(4):389-402. DOI: 10.1163/15685411-00003054.

15. Brown P.D., Morra M.J., McCaffrey J.P., Auld D.L., Williams L. Allelochemicals produced during glucosinolate degradation in soil. Journal of Chemical Ecology. 1991;17:2021-2034. DOI: 10.1007/BF00992585.

16. Kržan A. Biodegradable polymers and plastics // Innovative Value Chain Development for Sustainable Plastics in Central Europe (Plastice). 2012;12:12-29.

17. Shin J., Kathuria A., Lee Y.S. Effect of hydrophilic and hydrophobic cyclodextrins on the release of encapsulated allyl isothiocyanate (AITC) and their potential application for plastic film extrusion. Journal of Applied Polymer Science. 2019;136(42):48137. DOI: 10.1002/app.48137.

18. Bernardos A., Bozik M., Alvarez S., Saskova M., Perez-Esteve E., Kloucek P., et al. The efficacy of essential oil components loaded into montmorillonite against Aspergillus niger and Staphylococcus aureus. Flavour and Fragrance Journal. 2019;34(3):151-162. DOI: 10.1002/ffj.3488.

19. Volova T., Demidenko A., Kurachenko N., Baranovsky S., Petrovskaya O., Shumilova A. Efficacy of embedded metribuzin and tribenuron-methyl herbicides in field-grown vegetable crops infested by weeds. Environmental Science and Pollution Research. 2021;28:982-994. DOI: 10.1007/s11356-020-10359-1.

20. Castillo D.F., Sanchez-Andica R.A., Enriquez B.F., Restrepo J., Paez-Melo M.I. Encapsulation of Ruta essential oil in chitosan and alginate matrices as an ecological alternative for the control of nematodes. Journal of Microencapsulation. 2023;40(4):233-245. DOI: 10.1080/02652048.2023.2188939.

21. Piao X., Zhang L., Zhang S., Yi F. Nematicidal action of microencapsulated essential oil of flesh fingered citron. Journal of Chemistry. 2020:7934605. DOI: 10.1155/2020/7934605.

22. De Souza A.G., dos Santos N.M.A., da Silva R.F., dos Santos Rosa D. Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable starch films. International Journal of Biological Macromolecules. 2020;164. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.226.

23. Dahlin P., Hallmann J. New insights on the role of allyl isothiocyanate in controlling the root knot nematode Meloidogyne hapla. Plants. 2020;9(5):603. DOI: 10.3390/plants9050603.

24. Maruthupandy M., Seo J. Allyl isothiocyanate encapsulated halloysite covered with polyacrylate as a potential antibacterial agent against food spoilage bacteria. Materials Science and Engineering: C. 2019;105:110016. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110016.

25. Yildiz M. Potato: from Incas to all over the world. London: IntechOpen; 2008, 148 p. DOI: 10.5772/intechopen.68698.

26. Zasada I.A., Ferris H. Sensitivity of Meloidogyne javanica and Tylenchulus semipenetrans to isothiocyanates in laboratory assays. Phytopathology. 2003;93(6):747-750. DOI: 10.1094/PHYTO.2003.93.6.747.

27. Coyne D.L., Nicol J.M., Claudius-Cole B. Practical plant nematology: a field and laboratory guide. Cotonou: SP-IPM Secretariat, International institute of Tropical Agriculture (IITA), 2007, 92 p. DOI: 10.22004/ag.econ.56182.

28. Gartner U., Hein I., Brown L.H., Chen X., Mantelin S., Sharma S.K., et al. Resisting potato cyst nematodes with resistance. Frontiers in Plant Science. 2021;12:661194. DOI: 10.3389/fpls.2021.661194.

29. Noling J.W. Soil Fumigation. In: Capinera, J.L. (ed.). Encyclopedia of entomology. Dordrecht: Springer; 2008, p. 3452-3463. DOI: 10.1007/978-1-4020-6359-6_4265.

30. Wu H., Wang C.-J., Bian X. -W., Zeng S. -Y., Lin K. -C., Wu B., et al. Nematicidal efficacy of isothiocyanates against root-knot nematode Meloidogyne javanica in cucumber. Crop Protection. 2011;30(1):33-37. DOI: 10.1016/j.cropro.2010.09.004.

31. Lazzeri L., Curto G., Leoni O., Dallavalle E. Effects of glucosinolates and their enzymatic hydrolysis products via myrosinase on the root-knot nematode Meloidogyne incognita (Kofoid et White) Chitw. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004;52(22):6703-6707. DOI: 10.1021/jf030776u.

32. Ren Z., Li Y., Fang W., Yan D., Huang B., Zhu J., et al. Evaluation of allyl isothiocyanate as a soil fumigant against soil-borne diseases in commercial tomato (Lycopersiconesculentum Mill.) production in China. Pest Management Science. 2018;74(9):2146-2155. DOI: 10.1002/ps.4911.

33. Dai R., Lim L.-T. Release of allyl isothiocyanate from mustard seed meal powder entrapped in electrospun PLA–PEO nonwovens. Food Research International. 2015;77(3):467-475. DOI: 10.1016/j.foodres.2015.08.029.

34. Paal J., Henselewski H., Muth J., Meksem K., Menendez C.M., Salamini F., et al. Molecular cloning of the potato Gro1-4 gene conferring resistance to pathotype Ro1 of the root nematode Globodera rostochiensis, based on a candidate gene approach. The Plant Journal. 2004;38(2):285-297. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2004.02047.x.

35. Bakker E., Achenbach U., Bakker J., van Vliet J., Peleman J., Segers B., et al. A high-resolution map of the H1 locus harbouring resistance to the potato cyst nematode Globodera rostochiensis. Theoretical and Applied Genetics. 2004;109:146-152. DOI: 10.1007/s00122-004-1606-z.

36. Grillo R., dos Santos N.Z.P., Maruyama C.R., Rosa A.H., de Lima R., Fraceto L.F. Poly (ε-caprolactone)

nanocapsules as carrier systems for herbicides: physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. Journal of Hazardous Materials. 2012;231-232:1-9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.019.

37. Goldman L.R., Beller M., Oregon H., Jackson R.J. Aldicarb food poisonings in California, 1985–1988: toxicity estimates for humans. Archives of Environmental Health: an International Journal. 1990;45(3):141-147. DOI: 10.1080/00039896.1990.9936707.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna A. Sukhanova,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Head of the Department of Biodegrdadable Polymer Materials,
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
shumilova.ann@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5830-1450

Yulia A. Prokopchuk,
Laboratory Assistant,
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
batori_bloody@mail.ru
https://orcid.org/0009-0005-4653-0319

Natalya L. Ertiletskaya,
Junior Researcher,
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
✉ natalya.ertiletskaya@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-2626-893X

Anatoly N. Boyandin,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
boyandin@biopolymer.pro
https://orcid.org/0000-0002-9190-2792

Andrei A. Churakov,
Cand. Sci. (Agriculture),
Senior Researcher,
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Суханова Анна Алексеевна,
к.б.н., старший научный сотрудник,
начальник отдела биоразлагаемых полимерных материалов,
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
shumilova.ann@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5830-1450

Прокопчук Юлия Александровна,
лаборант-исследователь,
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
batori_bloody@mail.ru
https://orcid.org/0009-0005-4653-0319

Ертилецкая Наталья Леонидовна,
младший научный сотрудник,
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
✉ natalya.ertiletskaya@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-2626-893X

Бояндин Анатолий Николаевич,
к.б.н., старший научный сотрудник,
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
boyandin@biopolymer.pro
https://orcid.org/0000-0002-9190-2792

Чураков Андрей Андреевич,
к.с.-х.н.,
старший научный сотрудник,
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,

Head of Scientific Research Center
of Breeding and Seed Production,
Krasnoyarsk State Agrarian University,
90, Mira Ave., Krasnoyarsk, 660049,
Russian Federation,
andchurakov@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-3150-5541

Sergey N. Syrtsov,
Researcher,
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
kaideil@list.ru
https://orcid.org/0009-0001-6308-0031

Contribution of the authors

Anna A. Sukhanova – research concept development, results discussion, preparing the manuscript.
Yulia A. Prokopchuk – conducting experiments, data processing.
Natalya L. Ertiletskaya – methodology development, data processing, results discussion, preparing the manuscript.
Anatoly N. Boyandin – methodology development, data processing, results discussion.
Andrei A. Churakov – conducting experiments, data processing, results discussion.
Sergey N. Syrtsov – data processing, results discussion.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 01.12.2023.
Approved after reviewing 27.02.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

руководитель Научно-исследовательского
центра селекции и семеноводства,
Красноярский государственный
аграрный университет,
660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90,
Российская Федерация,
andchurakov@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-3150-5541

Сырцов Сергей Николаевич,
научный сотрудник,
Сибирский государственный университет
науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва,
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
kaideil@list.ru
https://orcid.org/0009-0001-6308-0031

Вклад авторов

А.А. Суханова – разработка концепции исследования, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Ю.А. Прокопчук – проведение экспериментов, обработка полученных данных.
Н.Л. Ертилецкая – развитие методологии, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
А.Н. Бояндин – развитие методологии, обработка полученных данных, обсуждение результатов.
А.А. Чураков – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов.
С.Н. Сырцов – обработка полученных данных, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.12.2023.
Одобрена после рецензирования 27.02.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 577.17
EDN: HEDYHU
DOI: 10.21285/achb.917

Идентификация йодтиронинов в тканях растений

М.И. Гарипова✉, В.В. Федяев, О.И. Дацко

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Российская Федерация

Аннотация. *В настоящее время не вызывает сомнений, что многие из сигнальных молекул являются общими для организмов различных систематических групп. Вероятно, это справедливо и для таких важных регуляторов метаболизма, какими являются йодтиронины. В ряде работ доказано наличие активности тиреоидных гормонов у соединений растительного происхождения. Тем не менее на основании проведенных исследований нельзя сделать вывод о том, являются ли рассматриваемые соединения, подобно тиреоидным гормонам животных и человека, йодпроизводными тиронина или же они являются миметиками тиреоидных гормонов. Цель данного исследования заключалась в том, чтобы выяснить, присутствуют ли в растительных тканях аналоги йодтиронинов с разной степенью йодирования, а также определить концентрацию йода в лизатах растительных тканей и сопоставить ее с теоретически рассчитанной в соответствии с концентрацией исследуемых соединений и предположением о структуре, идентичной тиреоидным гормонам человека. Показано, что в клубнях картофеля и листьях пшеницы одновременно присутствуют аналоги тетрайодтиронина (Т4) и трийодтиронина (Т3). В клубнях картофеля в состоянии покоя концентрация Т4 составила 118±16 нмоль/л (n = 15), в тех же пробах концентрация Т3 равна 4,01±0,96 нмоль/л. Концентрации Т4 и Т3 в лизатах листьев пшеницы составили 60,24±79 и 6,76 нмоль/л (n = 15) соответственно. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой установлено, что в исследованных пробах присутствует количество йода, соответствующее предположению о том, что активность обусловлена присутствием тетрайодированных производных тиронина.*

Ключевые слова: *высшие растения, йодтиронины, тироксин, трийодтиронин, спектофотометрия, масс-спектрометрия, содержание йода*

Благодарности. *В работе использован квадрупольный масс-спректрометр с индуктивно связанной плазмой SUPEC 7000 (Focused Photonics, Китай) медицинского Центра «Инвитро» (г. Уфа).*

Финансирование. *Работа частично профинансирована Министерством науки и высшего образования Республики Башкортостан (соглашение № 1 от 28 декабря 2021 г.).*

Для цитирования: Гарипова М.И., Федяев В.В., Дацко О.И. Идентификация йодтиронинов в тканях растений // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 229–235. DOI: 10.21285/achb.917. EDN: HEDYHU.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Identification of iodothyronines in plant tissues

Margarita I. Garipova✉, Vadim V. Fedyaev, Olesya I. Datsko

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation

Abstract. *It has become widespread knowledge that many signaling molecules are common to organisms of different groups. This is likely to be valid for such important metabolism regulators as iodothyronines. A number of studies have confirmed the presence of thyroid hormone activity in compounds of plant origin. However, these studies do not explain whether the compounds under consideration are iodine derivatives of thyronine, similar to animal and human thyroid hormones, or whether they are mimetics of thyroid hormones. In this work, we aim to verify the presence of iodothyronine analogs with different degrees of iodization in plant tissues. We also aim to determine iodine*

© Гарипова М.И., Федяев В.В., Дацко О.И., 2024

concentrations in plant tissue lysates and to compare them with the theoretically calculated values in order to test the assumption about the identity of their structure to human thyroid hormones. It was shown that tetraiodothyronine (T4) and triiodothyronine (T3) analogs are simultaneously present in potato tubers and wheat leaves. In potato tubers at dormancy, the concentration of T4 was 118±16 nmol/L (n = 15), while the concentration of T3 in the same samples was 4.01±0.96 nmol/L. T4 and T3 concentrations in wheat leaf lysates were 60.24±79 and 6.76 nmol/L (n = 15), respectively. According to the results of inductively coupled plasma mass spectrometry, the studied samples contain iodine in the amounts consistent with the assumption about the presence of tetraiodinated tyronine derivatives.

Keywords: *higher plants, iodothyronines, thyroxine, triiodothyronine, spectrophotometry, mass spectrometry, iodine concentration*

Acknowledgements. *A quadrupole mass-sprektrometer with inductively coupled plasma SUPEC 7000 (Focused Photonics, China) of the Invitro Medical Center (Ufa) was used in the work.*

Funding. *Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Bashkortostan partially funded the work (Agreement no. 1 of December 28, 2021).*

For citation: Garipova M.I., Fedyaev V.V., Datsko O.I. Identification of iodothyronines in plant tissues. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):229-235. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.917. EDN: HEDYHU.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние соединений растительного происхождения на функцию щитовидной железы человека и млекопитающих неоднократно описывалось в специальной литературе [1–9]. Вероятно, оно связано с тем, что растения способы не только аккумулировать йод, но и синтезировать соединения, способные взаимодействовать с тиреоидными рецепторами [1, 4, 7]. Тем не менее до настоящего времени не ясно, связано ли это влияние с присутствием в растениях истинных тиреоидных гормонов, то есть йодированных производных тиронина, или эти соединения являются агонистами тиреоидных рецепторов по причине частичного структурного соответствия. Продемонстрировано, что в тканях высших растений присутствуют соединения, специфически взаимодействующие с поликлональными антителами к трийодтиронину, причем показано, что концентрация исследуемых соединений в ядре в 5–10 раз выше, чем в цитоплазме [10]. Цель данного исследования заключалась в расширении знаний о структуре и разнообразии соединений растительного происхождения, взаимодействующих с антителами к тиреоидным гормонам, а именно определении концентрации йода в лизатах растительных тканей и сопоставлении ее с теоретически рассчитанной в соответствии с определенной концентрацией исследуемых соединений и предположением о том, что они являются йодтиронинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования служили лизаты растительных тканей: стебля пятидневных проростков фасоли (*Phaseolus vulgaris* L., сорт Принто), клубней картофеля (*Solanum tuberosum* L., сорт Удача), листьев пшеницы мягкой (*Triticum aestivum* L. subsp. Aestivum) шести яровых и двух озимых сортов, полученные в результате гомогенизации каждого вида ткани с равным объемом 1% додецилсульфата натрия.

Методом иммуноферментного анализа в пробах проведено определение двух форм йодтиронинов: тетрайодтиронина (тироксина, Т4) и трийодтиронина (Т3). Иммуноферментное определение концентрации Т4 и Т3 в пробах проводили с применением тест-систем «Т3 общий-ИФА-БЕСТ» и «Т4 общий-ИФА-БЕСТ» (АО «Вектор-Бест», Россия), основанных на методе одностадийного твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа с применением поликлональных антител к тироксину и трийодтиронину.

Исследовано влияние активации метаболизма клубней картофеля при их интенсивной аэрации на уровень Т4 и Т3. В качестве показателя, отражающего активацию метаболизма клубней картофеля, использована интенсивность поглощения кислорода. Для определения влияния экзогенного тироксина на уровень содержания эндогенных аналогов йодтиронинов и активность метаболических процессов диски диаметром 7 мм и толщиной 1 мм, полученные из клубней картофеля сорта Удача, инкубировали в течение суток в равном объеме водных растворов тироксина трех концентраций – 100 нмоль/л, 200 нмоль/л и 400 нмоль/л – при температуре 22±2 °С в условиях интенсивной продувки воздухом. После лизиса в пробах определяли концентрации Т4 и Т3, а также измеряли интенсивность суммарного темнового дыхания методом открытой манометрии на аппарате Варбурга WA 0110 (Германия) способом, описанным ранее [11]. Исходный уровень содержания Т4 и интенсивности дыхания определяли в дисках, полученных из клубней, хранившихся при температуре 4 °С (контроль 1). Показатели, полученные при инкубации дисков клубней картофеля в течение суток в равном объеме воды при температуре 22±2 °С в условиях продувки воздухом в отсутствии экзогенного тироксина, использовали в качестве контроля 2.

Измерение оптической плотности проб в режиме сканирования в диапазоне от 260 до 350 нм проводили при помощи двухлучевого сканирующего спектрофотометра LEKI SS2110UV (Mediora OY, Финляндия).

Количественное определение йода в пробах нуклеоплазмы пятидневных проростков фасоли, полученной по ранее описанному методу [10], проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой SUPEC 7000 (Focused Photonics, Китай).

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Statistica 8.0. Определение концентрации исследуемых соединений в лизатах растительной ткани осуществляли с пятнадцатикратной повторностью, вычисляли среднее арифметическое значение показателя и абсолютные ошибки его определения. При сравнении средних зна-

чений концентрации исследуемых соединений использовали *t*-критерий Стьюдента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в тканях животных йодтиронины присутствуют в нескольких молекулярных формах: трийотиронин, тетрайодтиронин и, по данным последних десятилетий, дийодтиронин [12–15]. Отталкиваясь от ранее полученных результатов о присутствии в растительных тканях соединения, антигеноподобного трийодтиронину, мы провели параллельное определение тироксина и трийодтиронина при помощи наборов для иммуноферментного анализа фирмы «Вектор-Бест» (Россия) в пробах, полученных из клубней картофеля. В табл. 1 представлены данные об изменении концентрации эндогенных Т4 и Т3 в результате активации метаболизма клубней картофеля при повышении температуры от 4 °С (температура хранения) до 22±2 °С и интенсивной продувке водной среды воздухом, а также в результате воздействия трех концентраций экзогенного тироксина (опыт 1, опыт 2, опыт 3).

Как следует из приведенных данных, в лизатах клубней картофеля, находящихся на хранении при 4 °С, методом иммуноферментного анализа выявлено 118±16 нмоль/л аналога Т4, в тех же пробах концентрация Т3 составила 4,01±0,96 нмоль/л (контроль 1). В результате инкубации дисков при 22±2 °С при продувке среды воздухом в течение суток концентрация аналогов Т4 в дисках возросла до 253,64±21, Т3 – до 5,92±0,87 нмоль/л (контроль 2). Таким образом, при активации физиологических процессов концентрация аналога Т4 возросла в 2,5 раза, а Т3 – в 1,5 раза, достоверность увеличения концентраций исследуемых соединений доказана с применением критерия Стьюдента (см. табл. 1). Параллельно возросла интенсивность суммарного дыхания с 17,35 до 51,95 мкл O_2/г×ч, то есть в 2,99 раза. Следовательно, при активации физиологических процессов в клубнях картофеля происходит параллельная активация поглощения кислорода и нарастание концентрации исследуемых соединений. Значимой корреляции концентрации Т4 и интенсивности дыхания не выявлено (коэффициент корреляции Спирмена $R = 0,3$; $p < 0,05$).

Как следует из данных табл. 1, в тканях клубней картофеля концентрация Т3 составляет от 2,8 до 5% от концентрации Т4, что предполагает существование растительных ферментов, способных дейодировать тетрайодтиронин подобно аналогичным ферментам животных.

Близкое соотношение между концентрациями Т4 и Т3 наблюдалось в лизатах листовых пластинок пшеницы. Проведено определение содержания Т4 и Т3 в листьях растений шести сортов яровой и двух сортов озимой мягкой пшеницы, выращенных с применением технологии гидропоники [11]. Концентрация Т3 в исследованных пробах составила от 3 до 5% от концентрации Т4 в них (табл. 2).

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в контроле 2 через сутки после начала инкубации концентрация эндогенного тироксина составила 253,64±21 нмоль/л, добавление в среду культивирования экзогенного тироксина (опыт 1, опыт 2, опыт 3) привело к достоверному снижению концентрации этого соединения в тканях. Таким образом, под влиянием добавления в среду культивирования экзогенного тироксина произошло достоверное снижение концентрации его эндогенного аналога.

Аналогичного достоверного снижения концентрации трийодтиронина под влиянием экзогенного тироксина не выявлено. В течение суток культивирования дисков при 22±2 °С при продувке среды воздухом концентрация трийодтиронина возросла с 4,01±0,96 до 5,92±0,87 нмоль/л ($t = 2,89$; $p = 0,032$). При добавлении экзогенного тироксина наблюдалась тенденция к снижению уровня эндогенного трийодтиронина, но снижение не является значимым ни при одной из концентраций экзогенного тироксина (см. табл. 1). Возможно, полученные результаты объяс-

Таблица 1. Средние концентрации трийодтиронина и тетрайодтиронина и показатели интенсивности дыхания в клубнях картофеля при выходе из состояния покоя в присутствии экзогенного тироксина (опыт) и без него (контроль)

Table 1. Average concentrations of triiodothyronine and tetraiodothyronine and respiration intensity indicators in potato tubers upon emerging from dormancy in the presence of exogenous thyroxine (experiment) and without it (control)

Проба	Концентрация трийодтиронина, нмоль/л	Концентрация тетрайодтиронина, нмоль/л	Суммарное дыхание, мкл O_2/г×ч
Контроль 1	4,01±0,96 $t = 2,83$*; $p = 0,046$	118±16 $t = 4,67$*; $p = 0,001$	17,35±2,11
Контроль 2	5,92±0,87	253,64±21	51,95±2,65
Опыт 1	4,31±1,06 $t = 1,89$*; $p = 0,372$	98,78±11,8 $t = 5,27$*; $p = 0,001$	51,60±2,14
Опыт 2	5,40±0,76 $t = 1,45$*; $p = 0,751$	106,33±9,6 $t = 4,62$*; $p = 0,001$	54,69±1,46
Опыт 3	3,74±0,94 $t = 2,96$*; $p = 0,081$	133,06±13,4 $t = 4,19$*; $p = 0,023$	55,83±1,98

Примечание. Контроль 1 – клубни в состоянии покоя; контроль 2 – клубни после суток инкубации в воде при интенсивной продувке воздухом при температуре 22±2 °С; опыт 1 – клубни после суток инкубации в среде с 100 нмоль/л экзогенного тироксина при интенсивной продувке воздухом при температуре 22±2 °С; опыт 2 – клубни после суток инкубации в среде с 200 нмоль/л экзогенного тироксина при интенсивной продувке воздухом при температуре 22±2 °С; опыт 3 – клубни после суток инкубации в среде с 400 нмоль/л экзогенного тироксина при интенсивной продувке воздухом при температуре 22±2 °С; * – результат сравнения показателя со значениями в контроле 2 с применением критерия Стьюдента.

Таблица 2. Средние концентрации трийодтиронина и тетрайодтиронина в растениях озимой и яровой мягкой пшеницы *Triticum aestivum* L.

Table 2. Average concentrations of triiodothyronine and tetraiodothyronine in winter and spring wheat *Triticum aestivum* L.

Форма злаковых	Сорт	Концентрация Т3 в листовой пластинке, нмоль/л	Концентрация Т4 в листовой пластинке, нмоль/л	Содержание Т3, %
Яровые	1159.288.18B.1.2.1.2.3	5,28±0,76	176,34±11,26	2,99
	Charcoal	3,92±0,57	91,52±7,19	4,28
	CI 14953	4,31±0,46	144,31±11,82	2,99
	1159.288.0.P1.1.X.1.2	3,74±0,34	79,22±6,48	4,72
	ND2	3,78±0,43	91,47±7,64	4,13
	H86-701	5,64±0,47	165,75±11,74	3,40
Озимые	Wakefield	5,40±0,56	120,06±9,76	4,50
	GR876	4,23±0,39	92,81±8,42	4,56

няются тем, что Т3 является основной физиологически значимой формой, снижение концентрации которой не совместимо с жизнеспособностью клетки, а Т4 представляет в основном запасную форму, концентрация которой поддерживается организмом растения на определенном уровне. Вероятно, под влиянием экзогенного Т4 возможна регуляция пула депонированной формы гормона, но не физиологически более важного Т3, концентрация которого должна колебаться в узких физиологических пределах. На основании полученных данных можно предположить, что, подобно тому, как это имеет место в организме животных, у растений функции разных молекулярных форм йодтиронинов различаются и, возможно, основной биологически активной формой является Т3 [12].

Таким образом, под влиянием экзогенного тироксина выявлено достоверное снижение в клетках клубней картофеля эндогенного тироксина, концентрация трийодтиронина в растительной клетке более стабильна. Вероятно, полученные данные свидетельствуют о существовании механизмов обратной связи, регулирующих уровень исследуемых соединений в организме растения и в условиях эксперимента обеспечивающих влияние возросшей концентрации тироксина в среде культивирования на внутриклеточную концентрацию.

Теоретически возможно существование растительных нейодированных миметиков тиреоидных гормонов, взаимодействующих с клеточными рецепторами и антителами к тироксину и трийодтиронину, подобно нестероидным миметикам эстрогенов [16–20], в связи с этим представляет интерес определение присутствия йодтиронинов в растениях с использованием физико-химических методов. Известно, что в результате йодирования в спектре аминокислот и йодированных белков возникает максимум поглощения в области 315–325 нм. По данным Е.Е. Гуссаковского с соавторами, в области длин волн выше 315 нм в 8 М мочевине при pH = 9,2 существенным поглощением обладают лишь йодпроизводные тиронина [21].

Для проверки предположения о присутствии в растительных тканях йодпроизводных тиронина исследованы спектры поглощения проб нуклеоплазмы пятидневных проростков фасоли с доказанной методом иммуноферментного анализа тироксинпободной активностью. Показано, что в спектрах поглощения исследуемых проб присутствует максимум поглощения в области 315–325 нм, отсутствующий в спектре поглощения альбумина человека. Соотношение оптических плотностей при 315 и 280 нм для альбумина составляет 0,181, для белков нуклеоплазмы проростков фасоли это соотношение значительно выше и равняется 0,290. Таким образом, поглощение белков нуклеоплазмы при 315 нм в 1,61 раза выше поглощения сывороточного альбумина человека, что может свидетельствовать о йодировании части тирозинов в пробе. Данные спектрального анализа позволяют предположить, что в растительных клетках присутствуют йодированные производные аминокислот, возможно, йодпроизводные тиронина.

Более однозначный вывод был получен при количественном определении йода в пробах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для экспериментального определения концентрации йода получены лизаты стеблей пятидневных проростков фасоли со средней концентрацией тироксинподобных соединений 25,4 нмоль/л (n = 5). Исходя из предположения о присутствии четырех атомов йода в молекуле исследуемых соединений рассчитана теоретическая концентрации йода в данной пробе, составляющая 0,012903 мкг/мл. При определении в данных пробах концентрации йода методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при четырехкратной повторности определения экспериментальное значение концентрации йода в среднем составило 0,0135±0,0010 мкг/мл, что соответствует 104,63% от теоретического выхода. Незначительное превышение концентрации йода, полученное в эксперименте, вероятно, связано с присутствием в тех же пробах наряду с тирозином трийодтиронина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано, что в тканях растений одновременно присутствуют аналоги трийодтиронина и тетрайодтиронина. В клубнях картофеля и листовых пластинках пшеницы концентрация трийодтиронина составляет от 3 до 5% от концентрации тетрайодтиронина. На основании полученных данных можно предположить, что, подобно тому, как это происходит в организме животных, у растений функции разных молекулярных форм йодтиронинов различаются: основной биологически активной формой является трийодтиронин, а тетрайодтионин выполняет функцию создания депо йодтиронинов, однако это не исключает существования его собственных биологических эффектов. Показано, что при активации физиологических процессов в клубнях картофеля происходит параллельная активация поглощения

кислорода и нарастание концентрации исследуемых соединений. Под влиянием экзогенного тироксина выявлено достоверное снижение в клетках клубней картофеля аналога тироксина. Вероятно, полученные данные свидетельствуют о существовании механизмов обратной связи, регулирующих уровень исследуемых соединений в организме растения.

Для изучения природы выявленных соединений исследованы спектры поглощения проб нуклеоплазмы пятидневных проростков фасоли с доказанной методом иммуноферментного анализа тироксинпободной активностью. Показано, что поглощение белков нуклеоплазмы тканей проростков фасоли при 315 нм в 1,61 раза выше поглощения сывороточного альбумина человека, что может свидетельствовать о йодировании части аминокислот, присутствующих в образце. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показано, что в лизатах растительных тканей, обладающих тироксинподобной активностью, содержится количество йода, достаточное для присутствия тетрайодированных производных тиронина. Для более однозначной идентификации этих соединений требуются исследования с привлечением дополнительных методов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liu Y.-C., Yeh C.-T., Lin K.-H. Molecular functions of thyroid hormone signaling in regulation of cancer progression and anti-apoptosis // International Journal of Molecular Sciences. 2019. Vol. 20, no. 20. P. 4986. DOI: 10.3390/ijms20204986.

2. Bashkatov S.A., Garipova M.I. On the age-specific neurochemical and endocrine biomarkers of temperament traits in adolescents // Current Opinion in Behavioral Sciences. 2022. Vol. 43. P. 118–124. DOI: 10.1016/j.cobeha.2021.09.002. EDN: IGMMDO.

3. Yen P.M. Physiological and molecular basis of thyroid hormone action // Physiological Reviews. 2001. Vol. 81, no. 3. P. 1097–1142. DOI: 10.1152/physrev.2001.81.3.1097.

4. Garipova M.I., Usmanova R.R. 183 Isolation and partial characterization of a general hormone transporting blood protein complex // Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. 2013. Vol. 31, no. s1. P. 118. DOI: 10.1080/07391102.2013.786425.

5. Köhrle J., Biebermann H. 3-Iodothyronamine – a thyroid hormone metabolite with distinct target profiles and mode of action // Endocrine Reviews. 2019. Vol. 40, no. 2. P. 602–630. DOI: 10.1210/er.2018-00182.

6. Lazcano I., Hernández-Puga G., Robles J.P., Orozco A. Alternative ligands for thyroid hormone receptors // Molecular and Cellular Endocrinology. 2019. Vol. 493. P. 110448. DOI: 10.1016/j.mce.2019.05.007.

7. Garipova M.I., Shigapova A.I., Farkhutdinov R.G., Fedyaev V.V., Sotnikova J.M., Yakupova A.B. The distribution of 3,5,3-triiodothyronine between the transport systems of blood and nuclei of the tissues // Journal of Biomolecular Structure and Dynamics (Book of Abstracts. Albany 2019: The 20th Conversation). 2019. Vol. 37, no. s1. P. 43–44. DOI: 10.1080/07391102.2019.1604468.

8. Souza P.C.T., Barra G.B., Velasco L.F.R., Ribeiro I.C.J., Simeoni L.A., Togashi M., et al. Helix 12 dynamics and thyroid hormone receptor activity: experimental and molecular dynamics studies of Ile280 mutants // Journal of Molecular Biology. 2011. Vol. 412, no. 5. P. 882–893. DOI: 10.1016/j.jmb.2011.04.014.

9. Goglia F., Moreno M., Lanni A. Action of thyroid hormones at the cellular level: the mitochondrial target // FEBS Letters. 1999. Vol. 452, no. 3. P. 115–120. DOI: 10.1016/S0014-5793(99)00642-0.

10. Гарипова М.И., Федяев В.В., Фархутдинов Р.Г., Сотникова Ю.М. Выявление соединения, антигеноподобного трийодтиронину, в клетках высших растений // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 4. С. 639–646. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-639-646. EDN: CMWQLU.

11. Рахманкулова З.Ф., Федяев В.В., Подашевка О.А., Усманов И.Ю. Альтернативные пути дыхания и вторичный метаболизм у растений с разными типами адаптивных стратегий при дефиците элементов минерального питания // Физиология растений. 2003. Т. 50. N 2. С. 231–237. EDN: OOULIH.

12. Wang F., Xing J. Classification of thyroid hormone receptor agonists and antagonists using statistical learning approaches // Molecular Diversity. 2019. Vol. 23. P. 85–92. DOI: 10.1007/s11030-018-9857-9.

13. Chiellini G., Nguyen N.-H., Apriletti J.W., Baxter J.D., Scanlan T.S. Synthesis and biological activity of novel thyroid hormone analogues: 5'-aryl substituted GC-1 derivatives // Bioorganic & Medical Chemistry. 2002. Vol. 10, no. 2. P. 333–346. DOI: 10.1016/s0968-0896(01)00284-x.

14. Lim W., Nguyen N.-H., Yang H.Y., Scanlan T.S., Furlow J.D. A thyroid hormone antagonist that inhibits thyroid hormone action *in vivo* // Journal of Biological Chemistry. 2002. Vol. 277, no. 38. P. 35664–35670. DOI: 10.1074/jbc.M205608200.

15. Yoshihara H.A.I., Apriletti J.W., Baxter J.D., Scanlan T.S. A designed antagonist of the thyroid hormone receptor // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2001. Vol. 11, no. 21. P. 2821–2825. DOI: 10.1016/s0960-894x(01)00521-2.

16. Lima S.T.C., Merrigan T.L., Rodrigues E.D. Synthetic and plant derived thyroid hormone analogs // Thyroid and parathyroid diseases – new insights into some old and some new issues / ed. L.S. Ward. In Tech, 2012. P. 221–235. DOI: 10.5772/35134.

17. Gupta A., Wamankar S., Gidwani B., Kaur C.D. Herbal drugs for thyroid treatment // International Journal of Pharmacy and Biological Sciences. 2016. Vol. 6, no. 1. P. 62–70.

18. Mondal S., Mugesh G. Novel thyroid hormone analogues, enzyme inhibitors and mimetics, and their action // Molecular and Cellular Endocrinology. 2017. Vol. 458. P. 91–104. DOI: 10.1016/j.mce.2017.04.006.

19. Reis L.T.C., da Silva M.R.D., Costa S.L., Velozo E.D.S., Batista R., da Cunha Lima S.T. Estrogen and thyroid hormone receptor activation by medicinal plants from Bahia, Brazil // Medicines. 2018. Vol. 5, no. 1. P. 8. DOI: 10.3390/medicines5010008.

20. Hughes C.L. Phytochemical mimicry of reproductive hormones and modulation of herbivore fertility by phytoestrogens // Environmental Health Perspectives. 1988. Vol. 78. P. 171–174. DOI: 10.1289/ehp.8878171.

21. Гуссаковский Е.Е., Бабаев Т.А., Туракулов Я.Х. Простой спектрофотометрический метод количественного определения остатков иодаминокислот в иодированных белках // Биоорганическая химия. 1980. Т. 6. N 1. С. 46–50.

REFERENCES

1. Liu Y.-C., Yeh C.-T., Lin K.-H. Molecular functions of thyroid hormone signaling in regulation of cancer progression and anti-apoptosis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(20):4986. DOI: 10.3390/ijms20204986.

2. Bashkatov S.A., Garipova M.I. On the age-specific neurochemical and endocrine biomarkers of temperament traits in adolescents. *Current Opinion in Behavioral Sciences*. 2022;43:118-124. DOI: 10.1016/j.cobeha.2021.09.002. EDN: IGMMDO.

3. Yen P.M. Physiological and molecular basis of thyroid hormone action. *Physiological Reviews*. 2001;81(3):1097-1142. DOI: 10.1152/physrev.2001.81.3.1097.

4. Garipova M.I., Usmanova R.R. 183 Isolation and partial characterization of a general hormone transporting blood protein complex. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2013;31(s1):118. DOI: 10.1080/07391102.2013.786425.

5. Köhrle J., Biebermann H. 3-Iodothyronamine – a thyroid hormone metabolite with distinct target profiles and mode of action. *Endocrine Reviews*. 2019;40(2):602-630. DOI: 10.1210/er.2018-00182.

6. Lazcano I., Hernández-Puga G., Robles J.P., Orozco A. Alternative ligands for thyroid hormone receptors. *Molecular and Cellular Endocrinology*. 2019;493:110448. DOI: 10.1016/j.mce.2019.05.007.

7. Garipova M.I., Shigapova A.I., Farkhutdinov R.G., Fedyaev V.V., Sotnikova J.M., Yakupova A.B. The distribution of 3,5,3-triiodothyronine between the transport systems of blood and nuclei of the tissues. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics (Book of Abstracts. Albany 2019: The 20th Conversation)*. 2019;37(s1):43-44. DOI: 10.1080/07391102.2019.1604468.

8. Souza P.C.T., Barra G.B., Velasco L.F.R., Ribeiro I.C.J., Simeoni L.A., Togashi M., et al. Helix 12 dynamics and thyroid hormone receptor activity: experimental and molecular dynamics studies of Ile280 mutants. *Journal of Molecular Biology*. 2011;412(5):882-893. DOI: 10.1016/j.jmb.2011.04.014.

9. Goglia F., Moreno M., Lanni A. Action of thyroid hormones at the cellular level: the mitochondrial target. *FEBS Letters*. 1999;452(3):115-120. DOI: 10.1016/S0014-5793(99)00642-0.

10. Garipova M.I., Fedyaev V.V., Farkhutdinov R.G., Sotnikova J.M. Identification of a compound similar to triiodothyronine in the cells of higher plants. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(4):639-646. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-639-646. EDN: CMWQLU.

11. Rakhmankulova Z.F., Fedyaev V.V., Podashevka O.A., Usmanov I.Yu. Alternative respiration pathways and secondary metabolism in plants with different adaptive strategies under mineral deficiency. *Fiziologiya rastenii*. 2003;50(2):231-237. (In Russian). EDN: OOULIH.

12. Wang F., Xing J. Classification of thyroid hormone receptor agonists and antagonists using statistical learning approaches. *Molecular Diversity*. 2019;23:85-92. DOI: 10.1007/s11030-018-9857-9.

13. Chiellini G., Nguyen N.-H., Apriletti J.W., Baxter J.D., Scanlan T.S. Synthesis and biological activity of novel thyroid hormone analogues: 5'-aryl substituted GC-1 derivatives./ *Bioorganic & Medical Chemistry*. 2002;10(2):333-346. DOI: 10.1016/s0968-0896(01)00284-x.

14. Lim W., Nguyen N.-H., Yang H.Y., Scanlan T.S., Furlow J.D. A thyroid hormone antagonist that inhibits thyroid hormone action *in vivo*. *Journal of Biological Chemistry*. 2002;277(38):35664-35670. DOI: 10.1074/jbc.M205608200.

15. Yoshihara H.A.I., Apriletti J.W., Baxter J.D., Scanlan T.S. A designed antagonist of the thyroid hormone receptor. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2001;11(21):2821-2825. DOI: 10.1016/s0960-894x(01)00521-2.

16. Lima S.T.C., Merrigan T.L., Rodrigues E.D. Synthetic and plant derived thyroid hormone analogs. In: Ward L.S. (ed.). *Thyroid and parathyroid diseases – new insights into some old and some new issues*. In Tech; 2012, p. 221-235. DOI: 10.5772/35134.

17. Gupta A., Wamankar S., Gidwani B., Kaur C.D. Herbal drugs for thyroid treatment. *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. 2016;6(1):62-70.

18. Mondal S., Mugesh G. Novel thyroid hormone analogues, enzyme inhibitors and mimetics, and their action. *Molecular and Cellular Endocrinology*. 2017;458:91-104. DOI: 10.1016/j.mce.2017.04.006.

19. Reis L.T.C., da Silva M.R.D., Costa S.L., Velozo E.D.S., Batista R., da Cunha Lima S.T. Estrogen and thyroid hormone receptor activation by medicinal plants from Bahia, Brazil. *Medicines*. 2018;5(1):8. DOI: 10.3390/medicines5010008.

20. Hughes C.L. Phytochemical mimicry of reproductive hormones and modulation of herbivore fertility by phytoestrogens. *Environmental Health Perspectives*. 1988;78:171-174. DOI: 10.1289/ehp.8878171.

21. Gussakovsky E.E., Babaev T.A., Turakulov Ya.Kh. Simple spectrophotometric method for quantitative determination of iodoamino acid residues in iodinated proteins. *Bioorganicheskaya khimiya*. 1980;6(1):46-50. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гарипова Маргарита Ивановна,
д.б.н., доцент, профессор,
Уфимский университет науки и технологий,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32,
Российская Федерация,
✉ margaritag@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-9167-9316

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Margarita I. Garipova,
Dr. Sci. (Biology), Associate Professor, Professor,
Ufa University of Science and Technology,
32, Zaki Validy St., Ufa, 450076,
Russian Federation,
✉ margaritag@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-9167-9316

Федяев Вадим Валентинович,
к.б.н., доцент, доцент,
Уфимский университет науки и технологий,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32,
Российская Федерация,
vadim.fedyaev@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-3373-9445

Дацко Олеся Ильдусовна,
аспирант,
Уфимский университет науки и технологий,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32,
Российская Федерация,
datsko87@list.ru
https://orcid.org/0000-0001-5883-5260

Vadim V. Fedyaev,
Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Associate Professor,
Ufa University of Science and Technology,
32, Zaki Validy St., Ufa, 450076,
Russian Federation,
vadim.fedyaev@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-3373-9445

Olesya I. Datsko,
Postgraduate Student,
Ufa University of Science and Technology,
32, Zaki Validi St., Ufa, 450076,
Russian Federation,
datsko87@list.ru
https://orcid.org/0000-0001-5883-5260

Вклад авторов

М.И. Гарипова – разработка концепции исследования, проведение экспериментов, обработка полученных данных, написание текста статьи.
В.В. Федяев – разработка концепции исследования, проведение экспериментов, обработка полученных данных, написание текста статьи.
Дацко О.И. – проведение экспериментов, обработка полученных данных.

Contribution of the authors

Margarita I. Garipova – research concept development, conducting experiments, processing the obtained data, preparing the text of manuscript.
Vadim V. Fedyaev – research concept development, conducting experiments, processing the obtained data, preparing the text of manuscript.
Olesya I. Datsko – conducting experiments, processing the obtained data.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.08.2023.
Одобрена после рецензирования 16.04.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 27.08.2023.
Approved after reviewing 16.04.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 662.231.39
EDN: OKCVTR
DOI: 10.21285/achb.915

Свойства нитратов целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот

П.А. Горбатова*,✉, А.А. Корчагина*, Ю.А. Гисматулина*, Н.А. Шавыркина*,**, В.В. Будаева***

**Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Российская Федерация*
***Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск, Российская Федерация*

Аннотация. *Целью проведенного исследования являлось изучение химической функционализации бактериальной целлюлозы как альтернативного источника целлюлозы в связи с высокой востребованностью наноразмерных нитратов целлюлозы. Бактериальная целлюлоза со степенью полимеризации 3950 была получена с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры Medusomyces gisevii Sa-12 на синтетической глюкозной среде. Нитрование проводилось смесью азотной и серной кислот с различным содержанием воды с последующей стабилизацией синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы. Нитраты бактериальной целлюлозы характеризовались массовой долей азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимостью в спиртоэфирной смеси 16,5–91,0%, вязкостью 32–255 мПа×с в зависимости от содержания воды (14, 16 и 20%) в нитрующей смеси. Наноразмерный характер волокон нитратов бактериальной целлюлозы сохранился. Методами совместного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлены высокая химическая чистота и энергоемкость нитратов бактериальной целлюлозы. Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено высокое качество бактериальной целлюлозы в связи с наличием основных функциональных групп, характерных для целлюлозы классического происхождения: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см$^{-1}$. В инфракрасных спектрах образцов нитратов бактериальной целлюлозы зарегистрированы основные функциональные группы, подтверждающие, что синтезированные продукты являются низкозамещенными азотнокислыми эфирами целлюлозы: 1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см$^{-1}$. Установлено, что зависимость свойств синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы от массовой доли воды в серно-азотной смеси имеет сложный характер.*

Ключевые слова: *бактериальная целлюлоза, нитрование, серно-азотная смесь, нитраты бактериальной целлюлозы*

Благодарности. *Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН Н.В. Бычину за результаты растрово-электронной микроскопии и совместного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа.*

Финансирование. *Исследование выполнено при поддержке проекта Минобрнауки в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН (код научной темы FUFE-2024-0008, регистрационный номер 124021200031-4).*

Для цитирования: Горбатова П.А., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Шавыркина Н.А., Будаева В.В. Свойства нитратов целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 236–244. DOI: 10.21285/achb.915. EDN: OKCVTR.

© Горбатова П.А., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Шавыркина Н.А., Будаева В.В., 2024

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Properties of cellulose nitrates produced by nitration of bacterial cellulose using mixed sulfuric-nitric acids

Polina A. Gorbatova*,✉, Anna A. Korchagina*, Yulia A. Gismatulina*, Nadezhda A. Shavyrkina*,**, Vera V. Budaeva***

**Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Biysk, Russia*
***Biysk Technological Institute, Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia*

Abstract. *The study set out to investigate the chemical functionalization of bacterial cellulose as an alternative means of satisfying the high demand for nano-sized cellulose nitrates. Using a Medusomyces gisevii Sa-12 symbiotic culture as a microbial producer, bacterial cellulose having a polymerization degree of 3950 was obtained on a synthetic glucose medium. Nitration was carried out using mixed sulfuric-nitric acids differing in their water content, followed by stabilization of the synthesized bacterial cellulose nitrates. Subject to a varying water content (14, 16 and 20%) in the nitrating mixture, the obtained bacterial cellulose nitrates exhibited a nitrogen mass content of 8.68–11.56%, a solubility in alcohol-ether mixture of 16.5–91.0% and a viscosity of 32–255 mPa×s. The bacterial cellulose nitrate fibers were shown to have a nanoscale nature. Coupled thermogravimetric and differential thermal analyses revealed the bacterial cellulose nitrates to have a high chemical purity and energy content. FTIR spectroscopy confirmed the high quality of the bacterial cellulose based on the presence of basic functional groups characteristic of conventional cellulose: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, and 1112 cm^{-1}. According to their infrared spectra, the detected basic functional groups corroborate that the synthesized products are low-substituted cellulose nitrate esters: 1660–1643, 1282-1276, 847–837, 752–749, and 691–690 cm^{-1}. The relationship between the properties of the synthesized bacterial cellulose nitrates and the water mass content in mixed sulfuric-nitric acids is shown to have a complex nature.*

Keywords: *bacterial cellulose, nitration, sulfuric-nitric acid mixture, bacterial cellulose nitrates*

Acknowledgements. *The authors are grateful to Senior Research Scientist N.V. Bychin at the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS for the SEM data and coupled TGA/DTA analyses.*

Funding. *This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under government assignment (Registration ID: 124021200031-4, Research Theme Code: FUFE-2024-0008).*

For citation: Gorbatova P.A., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Shavyrkina N.A., Budaeva V.V. Properties of cellulose nitrates produced by nitration of bacterial cellulose using mixed sulfuric-nitric acids. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):236-244. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.915. EDN: OKCVTR.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бактериальная целлюлоза является востребованным наноматериалом, широко используемым в новых наукоемких областях в качестве альтернативного источника целлюлозы. По своей природе бактериальная целлюлоза обладает уникальной структурой и целым рядом отличительных структурных особенностей и свойств, таких как развитая площадь поверхности и высокие показатели чистоты, степени полимеризации, кристалличности и механической прочности [1]. На сегодняшний день бактериальная целлюлоза имеет широкое применение в технических и химических отраслях производства, в частности в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной и тонкой химической промышленности, электронике [2]. Бактериальная целлюлоза как полимер глюкозы обладает большим количеством поверхностных гидроксильных групп, которые могут быть легко подвержены химической модификации для получения ряда производных целлюлозы [3], например карбоксиметилцеллюлозы [4], гидроксипропилцеллюлозы [5], метилцеллюлозы [6] и нитроцеллюлозы [7–10], которые находят применение в различных областях: фармацевтической промышленности, производстве текстиля, покрытий, оптических пленок и биосенсоров [11]. Нитроцеллюлоза по-прежнему востребована в связи с ее универсальностью в зависимости от степени замещения [7]. Помимо использования в качестве энергетического ингредиента [8, 9], нитроцеллюлоза с массовой долей азота до 12,2% находит применение и в других областях, например в иммуноанализах и анализе белков из-за способности связывать нуклеиновые кислоты и белки [10]. Область применения нитратов целлюлозы зависит от физико-химических свойств, в частности от массовой доли азота, которую можно регулировать введением определенного количества воды в состав нитрующей

смеси [12]. Проведенные в ряде стран исследования показали возможность использования бактериальной целлюлозы для синтеза нитратов бактериальной целлюлозы с удовлетворительными функциональными свойствами [7–10, 13].

Целью проведенной работы являлось изучение основных физико-химических свойств и структурных особенностей нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот с различным содержанием воды 14, 16 и 20%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец бактериальной целлюлозы со степенью полимеризации 3950 был получен с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на синтетической глюкозной среде в оптимальных условиях [14]. Образец бактериальной целлюлозы перед нитрованием был высушен лиофильным методом до влажности не более 5% и измельчен до мелких хлопьев размером 1–3 мм.

Нитрование бактериальной целлюлозы проводилось промышленной серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды (14, 16 и 20%) при модуле нитрования 1:160, температуре 25–30 °С в течение 40 мин. Промытые до нейтральной реакции промывных вод по лакмусовой пробе образцы нитратов бактериальной целлюлозы стабилизировали обработкой в воде в течение 1 ч при 80–90 °С, затем в 0,03%-м растворе карбоната натрия, после снова в воде при постоянном перемешивании с использованием вертикального перемешивающего устройства HS-50A-Set (Witeg, Южная Корея). Затем нитраты бактериальной целлюлозы были высушены в сушильном шкафу Binder-23 (Binder, Германия) при температуре (100±5) °С в течение 1 ч и проанализированы.

Массовая доля азота, растворимость в спиртоэфирной смеси и вязкость ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы определены в соответствии с принятыми методами [15, 16]. Определение массовой доли азота ферросульфатным способом основано на омылении нитратов целлюлозы концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты раствором сульфата железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение $[Fe(NO)]SO_4$, окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет. Определение растворимости в спиртоэфирной смеси основано на растворении нитратов целлюлозы в спиртоэфирном растворителе при объемном соотношении этилового спирта к диэтиловому эфиру, равном 1:2, с последующей фильтрацией, сушкой и взвешиванием нерастворившегося остатка на аналитических весах Explorer Pro EP214C (Ohaus, г. Лангахер, Швейцария). Определение вязкости нитратов целлюлозы основано на измерении времени истечения 2%-го ацетонового раствора из капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ 1 (ООО «Экросхим», г. Санкт-Петербург Россия). Растворимость нитратов целлюлозы в ацетоне определяли путем фильтрации нерастворимого в ацетоне остатка нитратов целлюлозы с последующим высушиванием и взвешиванием.

Морфологию поверхности волокон исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol GSM 840 (Jeol Ltd., г. Токио, Япония). Термогравиметрический и дифференциально-термический (ТГА/ДТА) анализ нитратов бактериальной целлюлозы проводился на термоанализаторе TGA/DTG-60 (Shimadzu, г. Токио, Япония) при следующих условиях: масса навески – 0,5 мг, скорость нагрева – 10 °С/мин, максимальная температура – 350 °С, среда инертная – азот. Инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы были получены на инфракрасном спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (ООО НПФ «Люмэкс-Сибирь», г. Новосибирск, Россия) в диапазоне частот 4000–500 $см^{-1}$ после прессования с бромистым калием в соотношении (бактериальная целлюлоза/нитрат бактериальной целлюлозы):KBr 1:150.

Экспериментальные результаты получены в многократных повторностях, статистически обработаны с применением стандартных методов при помощи программы Microsoft Office Excel 2019 и являются достоверными.

Работа выполнена с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным, представленным в таблице, синтезированные нитраты целлюлозы, полученные в результате нитрования бактериальной целлюлозы промышленной серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды (14, 16 и 20%), характеризуются массовой долей азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимостью в спиртоэфирной

Результаты определения основных физико-химических показателей нитратов бактериальной целлюлозы, синтезированных при различном содержании воды в нитрующей смеси

Measurement results for the main physicochemical parameters of bacterial cellulose nitrates synthesized at different water content in the nitrating mixture

Наименование показателя	Образец нитратов бактериальной целлюлозы, синтезированный при различном содержании воды в нитрующей смеси		
	H_2O 14%	H_2O 16%	H_2O 20%
Массовая доля азота, %	11,56	10,58	8,68
Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	16,5	91,0	58,3
Вязкость, мПа×с	255	74	32

смеси 16,5–91,0%, вязкостью ацетонового раствора 32–255 мПа×с. Кроме того, для нитратов бактериальной целлюлозы характерна предельно высокая 100%-я растворимость в ацетоне.

При повышении массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение показателей массовой доли азота и вязкости ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы с одновременным повышением показателя растворимости в спиртоэфирной смеси до достижения максимального значения 91% при массовой доле воды 16% и снижением данного показателя до 58,3% при массовой доле воды 20%.

Понижение массовой доли азота обусловлено снижением нитрующей способности серно-азотной кислотной смеси при увеличении в ней содержания воды [17]. Зависимость растворимости в спиртоэфирной смеси от содержания воды в нитрующей серно-азотной кислотной смеси имеет сложный характер: сначала повышается до 91,0%, достигая максимума при содержании воды 16%, и уменьшается до 58,3% при содержании воды 20%. Изменение растворимости в спиртоэфирной смеси обусловлено переходом из области резких изменений к области стабильной растворимости [18]: при содержании воды 14–16% растворимость находится в области резких изменений, при содержании воды в диапазоне 16–20% растворимость относится к стабильной области. Снижение растворимости нитратов бактериальной целлюлозы с 91,0 до 58,3%, соответствующее 20% воды в смеси, связано с понижением массовой доли азота с 10,58 до 8,68%. Понижение вязкости ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы обусловлено повышением гидролитической деструкции бактериальной целлюлозы под действием серно-азотной кислотной смеси при повышении содержания в ней воды [19].

На рис. 1 представлены результаты РЭМ (диапазон увеличений 100x и 10000x раз) для исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы, полученных при нитровании бактериальной целлюлозы с различной массовой долей воды в нитрующей смеси.

Согласно рис. 1, *a*, для бактериальной целлюлозы характерны наноразмерные волокна в поперечном сечении, которые образуют сетчатую структуру с большим количеством пор. Наноразмерность ширины волокон бактериальной целлюлозы является идентификационным маркером этого уникального полимера и хорошо описана исследователями: ширина волокон составляет 20–100 нм, отдельных фибрилл – 3–8 нм [20, 21]. Структура нитратов бактериальной целлюлозы (рис. 1, *b–d*) становится более плотной с меньшим количеством пор по сравнению с исходной бактериальной целлюлозой за счет увеличения объемов волокон под действием смеси азотной и серной кислот в соответствии с результатами исследований [9, 19, 22].

Методами ТГА/ДТА (рис. 2) установлено, что начало интенсивного термического разложения нитратов бактериальной целлюлозы начинается в диапазоне температур от 197,57 до 202,26 °С, экзотермический пик разложения наблюдается при температуре 212 °С и сопровождается уменьшением массы образцов до 80–95%, что свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы.

Для образцов нитратов бактериальной целлюлозы характерна высокая энергоемкость – удельная теплота разложения нитратов бактериальной целлюлозы 7,58, 6,69, 6,77 кДж/г при содержании воды в нитрующей смеси 14, 16 и 20% соответственно. Полученные данные согласуются с исследованиями нитратов целлюлозы из других альтернативных источников целлюлозы и находятся в близком соответствии [22–25].

В инфракрасном спектре образца исходной бактериальной целлюлозы (рис. 3, *a*) присутствуют основные функциональные группы, которые сопоставимы с пиками валентных колебаний, характерных для классической целлюлозы: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см$^{-1}$. Кроме того, в спектре исходной бактериальной целлюлозы отсутствуют пики валентных колебаний, отвечающие за наличие примесных компонентов: ароматической структуры лигнина, гемицеллюлоз и белков, что подтверждает высокое качество целлюлозы, полученной путем микробиального синтеза [23, 26].

В инфракрасных спектрах образцов нитратов бактериальной целлюлозы (см. рис. 3) зарегистрированы все

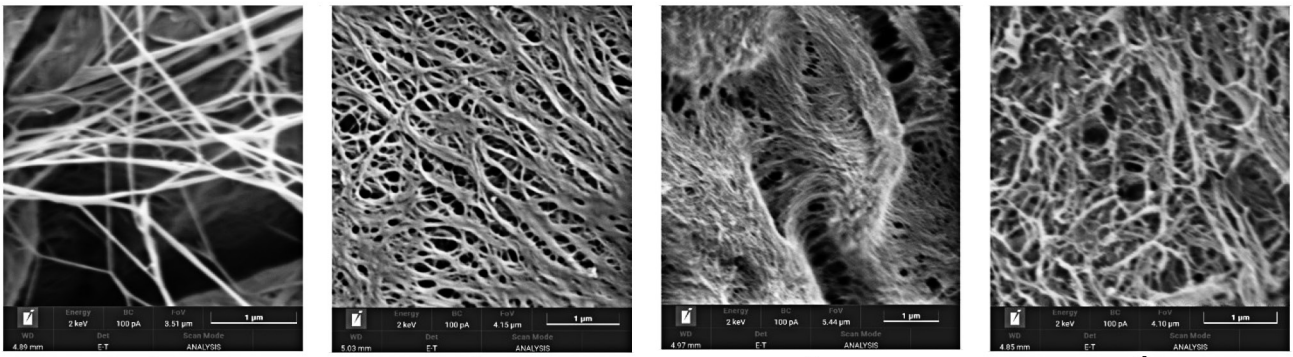


Рис. 1. Микрофотографии образцов: a – исходная бактериальная целлюлоза; b – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 14%; c – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 16%; d – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 20%

Fig. 1. SEM images of the samples: a – initial bacterial cellulose; b – bacterial cellulose nitrates obtained at a 14% water content; c – bacterial cellulose nitrates obtained at a 16% water content; d – bacterial cellulose nitrates obtained at a 20% water content

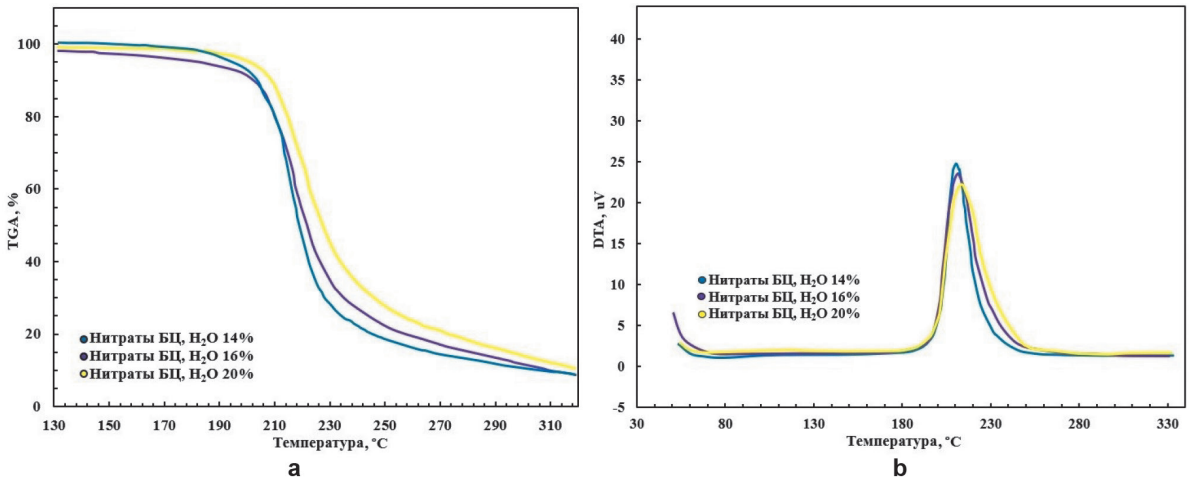


Рис. 2. Термограммы образцов нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды: a – термогравиметрический анализ; b – дифференциально-термический анализ

Fig. 2. TGA/DTA of bacterial cellulose nitrates obtained by nitration with mixed sulfuric-nitric acids differing in water content: a – thermogravimetric analysis; b – differential thermal analysis

основные функциональные группы, свидетельствующие о получении низкозамещенных азотнокислых эфиров целлюлозы: 1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см$^{-1}$ [27, 28]. Интенсивные полосы поглощения в области 1660–1643 см$^{-1}$ отвечают за валентные колебания $\nu_a(NO_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2-группами глюкопиранозных циклов нитратов целлюлозы (положение $C_{(6)}$). Интенсивные полосы поглощения в области 1282–1276 см$^{-1}$ могут быть отнесены к валентным симметричным колебаниям нитратных групп. Полосы поглощения в областях 847–837, 752–749 и 691–690 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям нитратных групп: валентному $\nu_a(NO_2)$, веерному $\gamma_w(NO_2)$ и ножничному $\delta(NO_2)$ соответственно. Помимо основных полос поглощения, отвечающих за валентные колебания нитратных групп, в области 3700–3200 см$^{-1}$ содержатся пики валентных колебаний –OH групп, которые участвуют в образовании водородных связей и являются характерным признаком химической неоднородности сложного эфира [24]. Идентичные функциональные группы наблюдаются в инфракрасных Фурье-спектрах нитратов целлюлозы из других альтернативных источников сырья [7, 22, 24, 25].

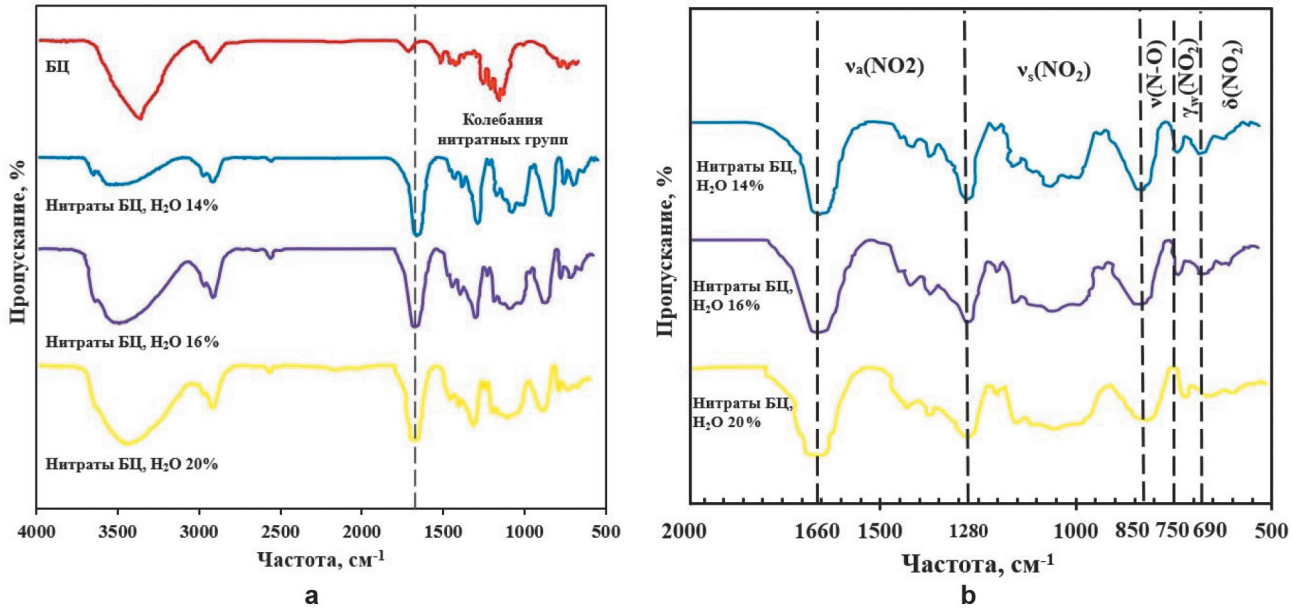


Рис. 3. Инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды:
a – инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы;
b – инфракрасные спектры нитратов бактериальной целлюлозы

Fig. 3. IR spectra of initial bacterial cellulose and bacterial cellulose nitrates obtained by nitration of bacterial cellulose with mixed sulfuric-nitric acids differing in water content: a – IR spectra of initial bacterial cellulose and bacterial cellulose nitrates; b – IR spectra of bacterial cellulose nitrates

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования образцы нитратов бактериальной целлюлозы были получены нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот с различным содержанием воды 14, 16 и 20%. Исходная бактериальная целлюлоза со степенью полимеризации 3950 была получена с использованием в качестве симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на синтетической глюкозной среде в оптимальных условиях.

Определены основные физико-химические показатели нитратов бактериальной целлюлозы: массовая доля азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимость в спиртоэфирной смеси 16,5–91,0%, вязкость ацетонового раствора 32–255 мПа×с. Зависимость свойств синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы от массовой доли воды в серно-азотной кислотной смеси имеет сложный характер. При повышении массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение массовой доли азота и вязкости ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы с одновременным повышением растворимости в спиртоэфирной смеси до достижения максимального значения 91,0% при содержании воды 16% и ее снижением до 58,3% при массовой доле воды 20%.

Методом РЭМ выявлено, что структура нитратов бактериальной целлюлозы становится плотной с меньшим количеством пор за счет увеличения объема волокон по сравнению с исходной бактериальной целлюлозой, но наноразмерность волокон в поперечном направлении сохраняется. Методом ТГА/ДТА показана высокая чистота (температура начала интенсивного разложения 212 °С) и энергоемкость синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы (6,69–7,58 кДж/г). Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено соответствие бактериальной целлюлозы по основным функциональным группам (3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см$^{-1}$) целлюлозе классического происхождения и соответствие нитратов бактериальной целлюлозы по основным функциональным нитратным группам (1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см$^{-1}$) низкозамещенным азотнокислым эфирам целлюлозы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Andriani D., Apriyana A.Y., Karina M. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review // Cellulose. 2020. Vol. 27. P. 6747–6766. DOI: 10.1007/s10570-020-03273-9.

2. Рогожин В.В., Рогожин Ю.В. *Medusomyces gisevii*: строение, функционирование и использование // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 4. С. 24–35. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-4-24-35. EDN: YMQFOA.

3. Hu W., Chen S., Yang J., Li Z., Wang H. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 101. P. 1043–1060. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.102.

4. Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose // Polymers. 2021. Vol. 13, no. 8. P. 1345. DOI: 10.3390/polym13081345.

5. Alharbi N.D., Guirguis O.W. Macrostructure and optical studies of hydroxypropyl cellulose in pure and Nano-composites forms // Results in Physics. 2019. Vol. 15. P. 102637. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102637.

6. Tan W., Zhang J., Zhao X., Li Q., Dong F., Guo Z. Preparation and physicochemical properties of antioxidant chitosan ascorbate/methylcellulose composite films // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 146. P. 53–61. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.044.

7. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Jahwarhar Izuan A.R., Mohd Nor Faiz N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Response surface methodology for optimization of nitrocellulose preparation from nata de coco bacterial cellulose for propellant formulation // Heliyon. 2024. Vol. 10, no. 4. P. e25993. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25993.

8. Siti Hasnawati J., Nursyafiqah J.R., Noor Aisyah A.S., Siti Aminah M.N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient // Solid State Phenomena. 2021. Vol. 317. P. 305–311. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.305.

9. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Preliminary study on the effect of sulphuric acid to nitric acid mixture composition, temperature and time on nitrocellulose synthesis based *Nata de Coco* // Solid State Phenomena. 2021. Vol. 317. P. 312–319. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312.

10. Huang J., Zhao M., Hao Y., Wei Q. Recent advances in functional bacterial cellulose for wearable physical sensing applications // Advanced Materials Technologies. 2022. Vol. 7, no. 1. P. 2100617. DOI: 10.1002/admt.202100617.

11. Chandel N., Jain K., Jain A., Raj T., Patel A.K., Yang Y.-H., et al. The versatile world of cellulose-based materials in healthcare: from production to applications // Industrial Crops and Products. 2023. Vol. 201. P. 116929. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116929.

12. Cao X., Nan F., Zheng Y., Chen L., He W. Hygroscopicity of nitrocellulose with different nitrogen content // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2024. Vol. 49, no. 3. P. e202300035. DOI: 10.1002/prep.202300035.

13. Chen L., Cao X., Gao J., Wang Y., Zhang Y., Liu J., et al. Synthesis of 3D porous network nanostructure of nitrated bacterial cellulose gel with eminent heat-release, thermal decomposition behaviour and mechanism // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2021. Vol. 46, no. 8. P. 1292–1303. DOI: 10.1002/prep.202100010.

14. Shavyrkina N.A., Skiba E.A., Kazantseva A.E., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Bychin N.V., et al. Static culture combined with aeration in biosynthesis of bacterial cellulose // Polymers. 2021. Vol. 13, no. 23. P. 4241. DOI: 10.3390/polym13234241.

15. Корчагина А.А., Будаева В.В., Алешина Л.А., Люханова И.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетического аналога в низкозамещенные продукты этерификации // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 6. С. 64–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6598. EDN: QGXUCZ.

16. Budaeva V.V., Gismatulina Y.A., Mironova G.F., Skiba E.A., Gladysheva E.K., Kashcheyeva E.I., et al.

Bacterial nanocellulose nitrates // Nanomaterials. 2019. Vol. 9, no. 12. P. 1694. DOI: 10.3390/nano9121694.

17. Sun D.-P., Ma B., Zhu C.-L., Liu C.-S., Yang J.-Z. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 28, no. 2. P. 85–97. DOI: 10.1080/07370650903222551.

18. Liu J. Nitrate esters chemistry and technology. Singapore: Springer, 2019. 684 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.

19. Gismatulina Yu.A. Promising energetic polymers from nanostructured bacterial cellulose // Polymers. 2023. Vol. 15, no. 9. P. 2213. DOI: 10.3390/polym15092213.

20. Singhania R.R., Patel A.K., Tseng Y.-S., Kumar V., Chen C.-W., Haldar D., et al. Developments in bioprocess for bacterial cellulose production // Bioresource Technology. 2022. Vol. 344. P. 126343. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126343.

21. Wahid F., Huang L.-H., Zhao X.-Q., Li W.-C., Wang Y.-Y. Bacterial cellulose and its potential for biomedical applications // Biotechnology Advances. 2021. Vol. 53. P. 107856. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107856.

22. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. Vol. 124. P. 1485–1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.

23. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., et al. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics // New Journal of Chemistry. 2021. Vol. 45, no. 11. P. 5099–5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.

24. Duan X., Li Z., Shi X., Pei C. Giant panda feces: potential raw material in preparation of nitrocellulose for propellants // Cellulose. 2023. Vol. 30. P. 3127–3140. DOI: 10.1007/s10570-023-05054-6.

25. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., et al. A promising energetic polymer from *Posidonia oceanica* brown algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling // Macromolecular Chemistry and Physics. 2019. Vol. 220, no. 22. P. 1900358. DOI: 10.1002/macp.201900358.

26. Gao X., Jiang L., Xu Q., Wu W.-Q., Mensah R.A. Thermal kinetics and reactive mechanism of cellulose nitrate decomposition by traditional multi kinetics and modeling calculation under isothermal and non-isothermal conditions // Industrial Crops and Products. 2020. Vol. 145. P. 112085. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112085.

27. Duan X., Li Z., Wu B., Shen J., Pei C. Preparation of nitrocellulose by homogeneous esterification of cellulose based on ionic liquids // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2023. Vol. 48, no. 2. P. e202200186. DOI: 10.1002/prep.202200186.

28. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Krumm B., Mezroua A., Derradji M., et al. Design and characterization of new advanced energetic biopolymers based on surface functionalized cellulosic materials // Cellulose. 2021. Vol. 28. P. 6107–6123. DOI: 10.1007/s10570-021-03965-w.

REFERENCES

1. Andriani D., Apriyana A.Y., Karina M. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review. *Cellulose*. 2020;27:6747-6766. DOI: 10.1007/s10570-020-03273-9.

2. Rogozhin V.V., Rogozhin U.V. *Medusomyces gisevii*: structure, function, and use. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(4):24-35. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-4-24-35. EDN: YMQFOA.

3. Hu W., Chen S., Yang J., Li Z., Wang H. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2014;101:1043-1060. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.102.

4. Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*. 2021;13(8):1345. DOI: 10.3390/polym13081345.

5. Alharbi N.D., Guirguis O.W. Macrostructure and optical studies of hydroxypropyl cellulose in pure and Nano-composites forms. *Results in Physics*. 2019;15:102637. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102637.

6. Tan W., Zhang J., Zhao X., Li Q., Dong F., Guo Z. Preparation and physicochemical properties of antioxidant chitosan ascorbate/methylcellulose composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;146:53-61. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.044.

7. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Jahwarhar Izuan A.R., Mohd Nor Faiz N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Response surface methodology for optimization of nitrocellulose preparation from nata de coco bacterial cellulose for propellant formulation. *Heliyon*. 2024;10(4):e25993. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25993.

8. Siti Hasnawati J., Nursyafiqah J.R., Noor Aisyah A.S., Siti Aminah M.N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient. *Solid State Phenomena*. 2021;317:305-311. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.305.

9. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Preliminary study on the effect of sulphuric acid to nitric acid mixture composition, temperature and time on nitrocellulose synthesis based *Nata de Coco. Solid State Phenomena*. 2021;317:312-319. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312.

10. Huang J., Zhao M., Hao Y., Wei Q. Recent advances in functional bacterial cellulose for wearable physical sensing applications. *Advanced Materials Technologies*. 2022;7(1):2100617. DOI: 10.1002/admt.202100617.

11. Chandel N., Jain K., Jain A., Raj T., Patel A.K., Yang Y.-H., et al. The versatile world of cellulose-based materials in healthcare: from production to applications. *Industrial Crops and Products*. 2023;201:116929. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116929.

12. Cao X., Nan F., Zheng Y., Chen L., He W. Hygroscopicity of nitrocellulose with different nitrogen content. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2024;49(3):e202300035. DOI: 10.1002/prep.202300035.

13. Chen L., Cao X., Gao J., Wang Y., Zhang Y., Liu J., et al. Synthesis of 3D porous network nanostructure of nitrated bacterial cellulose gel with eminent heat-release, thermal decomposition behaviour and mechanism. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2021;46(8):1292-1303. DOI: 10.1002/prep.202100010.

14. Shavyrkina N.A., Skiba E.A., Kazantseva A.E., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Bychin N.V., et al. Static culture

combined with aeration in biosynthesis of bacterial cellulose. *Polymers*. 2021;13(23):4241. DOI: 10.3390/polym13234241.

15. Korchagina A.A., Budaeva V.V., Aleshina L.A., Lyukhanova I.V., Bychin N.V., Sakovich G.V. Modification of plant cellulose and its synthetic analogue into low-substituted esterification products. *ChemChemTech*. 2022;65(6):64-74. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6598. EDN: QGXUCZ.

16. Budaeva V.V., Gismatulina Y.A., Mironova G.F., Skiba E.A., Gladysheva E.K., Kashcheyeva E.I., et al. Bacterial nanocellulose nitrates. *Nanomaterials*. 2019;9(12):1694. DOI: 10.3390/nano9121694.

17. Sun D.-P., Ma B., Zhu C.-L., Liu C.-S., Yang J.-Z. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose. *Journal of Energetic Materials*. 2010;28(2):85-97. DOI: 10.1080/07370650903222551.

18. Liu J. *Nitrate esters chemistry and technology*. Singapore: Springer; 2019, 684 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.

19. Gismatulina Yu.A. Promising energetic polymers from nanostructured bacterial cellulose. *Polymers*. 2023;15(9):2213. DOI: 10.3390/polym15092213.

20. Singhania R.R., Patel A.K., Tseng Y.-S., Kumar V., Chen C.-W., Haldar D., et al. Developments in bioprocess for bacterial cellulose production. *Bioresource Technology*. 2022;344:126343. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126343.

21. Wahid F., Huang L.-H., Zhao X.-Q., Li W.-C., Wang Y.-Y. Bacterial cellulose and its potential for biomedical applications. *Biotechnology Advances*. 2021;53:107856. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107856.

22. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124:1485-1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.

23. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., et al. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(11):5099-5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.

24. Duan X., Li Z., Shi X., Pei C. Giant panda feces: potential raw material in preparation of nitrocellulose for propellants. *Cellulose*. 2023;30:3127-3140. DOI: 10.1007/s10570-023-05054-6.

25. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., et al. A promising energetic polymer from *Posidonia oceanica* brown algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2019;220(22):1900358. DOI: 10.1002/macp.201900358.

26. Gao X., Jiang L., Xu Q., Wu W.-Q., Mensah R.A. Thermal kinetics and reactive mechanism of cellulose nitrate decomposition by traditional multi kinetics and modeling calculation under isothermal and non-isothermal conditions. *Industrial Crops and Products*. 2020;145:112085. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112085.

27. Duan X., Li Z., Wu B., Shen J., Pei C. Preparation of nitrocellulose by homogeneous esterification of cellulose based on ionic liquids. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2023;48(2):e202200186. DOI: 10.1002/prep.202200186.

28. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Krumm B., Mezroua A., Derradji M., et al. Design and characterization of new advanced energetic biopolymers based on surface functionalized cellulosic materials. *Cellulose*. 2021;28:6107-6123. DOI: 10.1007/s10570-021-03965-w.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбатова Полина Алексеевна,
лаборант,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
студент,
Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27,
Российская Федерация,
✉ 1402plngorbatova@mail.ru
https://orcid.org/0009-0009-6599-1582

Корчагина Анна Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
yakusheva89_21.ru@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3633-2392

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Polina A. Gorbatova,
Laboratory Assistant,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
Student,
Biysk Technological Institute,
Polzunov Altai State Technical University,
27, Trofimov St., Biysk, 659305,
Russian Federation,
✉ 1402plngorbatova@mail.ru
https://orcid.org/0009-0009-6599-1582

Anna A. Korchagina,
Cand. Sci. (Engineering),
Senior Research Scientist,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
yakusheva89_21.ru@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3633-2392

Гисматулина Юлия Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
julja.gismatulina@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0001-5480-7449

Шавыркина Надежда Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
доцент,
Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27,
Российская Федерация,
32nadina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5572-1476

Будаева Вера Владимировна,
к.х.н., доцент, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
budaeva@ipcet.ru
https://orcid.org/0000-0002-1628-0815

Yulia A. Gismatulina,
Cand. Sci. (Engineering),
Senior Research Scientist,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
julja.gismatulina@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0001-5480-7449

Nadezhda A. Shavyrkina,
Cand. Sci. (Engineering),
Senior Research Scientist,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
Associate Professor,
Biysk Technological Institute,
Polzunov Altai State Technical University,
27, Trofimov St., Biysk, 659305,
Russian Federation,
32nadina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5572-1476

Vera V. Budaeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of Laboratory, Lead Research Scientist,
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
budaeva@ipcet.ru
https://orcid.org/0000-0002-1628-0815

Вклад авторов

П.А. Горбатова – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
А.А. Корчагина – проведение экспериментов, обсуждение результатов, редактирование текста рукописи.
Ю.А. Гисматулина – обсуждение результатов, редактирование текста рукописи.
Н.А. Шавыркина – разработка концепции исследования, обсуждение результатов.
В.В. Будаева – разработка концепции исследования, постановка целей и задач, обсуждение результатов, редактирование текста рукописи.

Contribution of the authors

Polina A. Gorbatova – conducting experiments, processing the data obtained, results discussing, writing the text of the manuscript.
Anna A. Korchagina – conducting experiments, results discussing, editing the text of the manuscript.
Yulia A. Gismatulina – results discussion, editing the text of the manuscript.
Nadezhda A. Shavyrkina – research concept development, results discussion.
Vera V. Budaeva – research concept development, setting goals and objectives, results discussion, editing the text of the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 11.03.2024.
Одобрена после рецензирования 09.04.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 11.03.2024.
Approved after reviewing 09.04.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 58.009
EDN: CJMNUJ
DOI: 10.21285/achb.916

Особенности накопления тяжелых металлов в зеленой массе растений, произрастающих в долине реки Большой Юган Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры

И.В. Кравченко*, М.А. Мулюкин*✉, Ю.Ю. Петрова*, Л.Ф. Шепелева**

**Сургутский государственный университет, Сургут, Российская Федерация*
***Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация*

Аннотация. *Изучение особенностей аккумуляции тяжелых металлов растениями в последнее время приобретает все большую актуальность и практическую значимость, поскольку все тяжелые металлы отличаются высокой токсичностью. Влияние поллютантов на растительный материал обусловлено их аккумуляцией в надземной (зеленые листья, стебли, соцветия) и подземной (корни) частях растений, что приводит к окислительному стрессу, который проявляется высокой генерацией активных форм кислорода. Целью представленного исследования являлось изучение накопления тяжелых металлов (никеля, свинца, хрома, кадмия) в надземной массе растений, произрастающих на территории Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Было отобрано 15 видов растений, наиболее распространенных на территории округа. В изученных фитоценозах были собраны листья растений. Элементный анализ растительного материала выполнен атомно-абсорбционным методом. В зеленой массе канареечника тростникового и черноголовки обыкновенной было найдено ~6–7 мг/кг никеля, что ощутимо больше, чем в надземных органах пырея ползучего, подмаренника болотного и подорожника большого. Показано, что в надземной части канареечника тростниковидного и подорожника большого накапливается более 4 мг/кг свинца; осоки пузырчатой, пырея ползучего и подмаренника болотного – ~2–3 мг/кг хрома; пырея ползучего – более 2 мг/кг кадмия. На основании полученных результатов составлены ряды накопления элементов в надземной части пойменных видов растений. Содержание исследуемых тяжелых металлов в надземной фитомассе всех изученных растений, за исключением пырея ползучего, находится в пределах нормы и соответствует предельно допустимой концентрации.*

Ключевые слова: *надземная фитомасса, никель, свинец, хром, Большой Юган*

Финансирование. *Исследования проводились в Сургутском государственном университете при финансовой поддержке Департамента образования и молодежной политики Ханты-Мансийского автономного округа – Югры в рамках проекта «Функциональные пищевые продукты и микроинкапсулированные ингредиенты на основе комплекса биологически активных соединений, выделенных из северных растений, выращенных в гидропонике с применением технологии микроклонального размножения (Юграбиофарм)», № 2023-227-28, а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 0721-2020-0019.*

Для цитирования: Кравченко И.В., Мулюкин М.А., Петрова Ю.Ю., Шепелева Л.Ф. Особенности накопления тяжелых металлов в зеленой массе растений, произрастающих в долине реки Большой Юган Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 245–252. DOI: 10.21285/achb.916. EDN: CJMNUJ.

© Кравченко И.В., Мулюкин М.А., Петрова Ю.Ю., Шепелева Л.Ф., 2024

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Heavy metal accumulation in the phytomass of plants in the Bolshoy Yugan River valley, Surgut District, Khanty-Mansi Autonomous Okrug–Yugra

Inessa V. Kravchenko*, Maxim A. Mulyukin*✉, Yuliya Yu. Petrova*, Ludmila F. Shepeleva**

**Surgut State University, Surgut, Russian Federation*
***National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

Abstract. *Processes of heavy metal accumulation in plants are increasingly attracting research attention due to the high toxicity of such substances. The pollutants accumulated in the aerial (green leaves, stems, inflorescences) and underground (roots) mass of plants cause oxidative stress associated with the production of reactive oxygen species. In this work, we investigate the accumulation of heavy metals (nickel, lead, chromium, and cadmium) in the aerial mass of plants growing in the Surgut district of Khanty-Mansi Autonomous Okrug–Yugra. In total, leaves from 15 plant species widespread in the studied area were collected for elemental analysis by atomic absorption spectroscopy. About 6–7 mg/kg of nickel was found in the green mass of reed canary grass and heal-all (Prunella vulgaris), which exceeds significantly the nickel amount in the aerial mass of couch grass, marsh bedstraw, and broadleaf plantain. The aerial parts of reed canary grass and broadleaf plantain were found to accumulate more than 4 mg/kg of lead, while those of bladder sedge, couch grass, and marsh bedstraw accumulate about 2–3 mg/kg of chromium. More than 2 mg/kg of cadmium was found in couch grass. The results obtained were used to compile series of accumulation of elements in the aerial parts of floodplain plant species. The content of the studied heavy metals in the aerial phytomass of all studied plants, except for couch grass, ranges within standard values, corresponding to their maximum permissible concentrations.*

Keywords: *aerial phytomass, nickel, lead, chromium, Bolshoy Yugan*

Funding. *The research was carried out at Surgut State University with the financial support of the Department of Education and Youth Policy of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug–Yugra within the framework of the project "Functional food products and microencapsulated ingredients based on a complex of biologically active compounds isolated from northern plants grown in hydroponics using micropropagation technology (Ugrabiofarm)", no. 2023-227-28, as well as within the framework of the state assignments of the Ministry of Education and Science of Russia no. 0721-2020-0019.*

For citation: Kravchenko I.V., Mulyukin M.A., Petrova Yu.Yu., Shepeleva L.F. Heavy metal accumulation in the phytomass of plants in the Bolshoy Yugan River valley, Surgut District, Khanty-Mansi Autonomous Okrug–Yugra. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):245-252. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.916. EDN: CJMNUJ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время серьезной экологической проблемой во всем мире является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами различных объектов природной среды (воздух, почва, вода, растения) [1–5]. Известно, что содержание тяжелых металлов в почвенных и растительных объектах зависит от почвообразующих процессов, техногенного загрязнения, физико-географических особенностей регионов (климатических условий, состава почвообразующих пород и растений). В связи с этим изучение особенностей аккумуляции тяжелых металлов растениями в последнее время приобретает все большую актуальность и практическую значимость [6]. Тяжелые металлы, попадая в водные, почвенные, растительные объекты, включаются в природный круговорот веществ и удаляются очень медленно при выщелачивании, эрозии и аккумуляции различными видами растений. Все тяжелые металлы отличаются высокой токсичностью, а такие, как кадмий и свинец, входят в состав обязательных элементов, которые необходимо учитывать при проведении экологического мониторинга [6].

Вследствие загрязнения природной среды поллютантами наблюдаются факты угнетения в условиях стресса растительности. У многих видов растений наблюдается нарушение физиолого-биохимических свойств, отмечается задержка роста, развития, нарушаются процессы фотосинтеза, проявляется хлороз, некроз листьев, происходит угнетение корневой системы, уменьшение биомассы и длины корней [6–8]. Влияние поллютантов на растительный материал обусловлено их аккумуляцией в надземной (зеленые листья, стебли, соцветия) и подземной (корни) частях растений [9–11], что приводит к окислительному стрессу, который проявляется высокой генерацией активных форм кислорода [7, 8].

Использование растений для приготовления различных травяных чаев, настоек, сборов из растительного сырья, собранного на загрязненных территориях, может пагубно сказываться на здоровье людей, негативно

влиять на работу всех органов и систем человека[1] [1, 2, 4, 10, 12, 13], поэтому проблема «экологической чистоты» растительного сырья особенно важна и требует тщательного контроля его качества [10, 14].

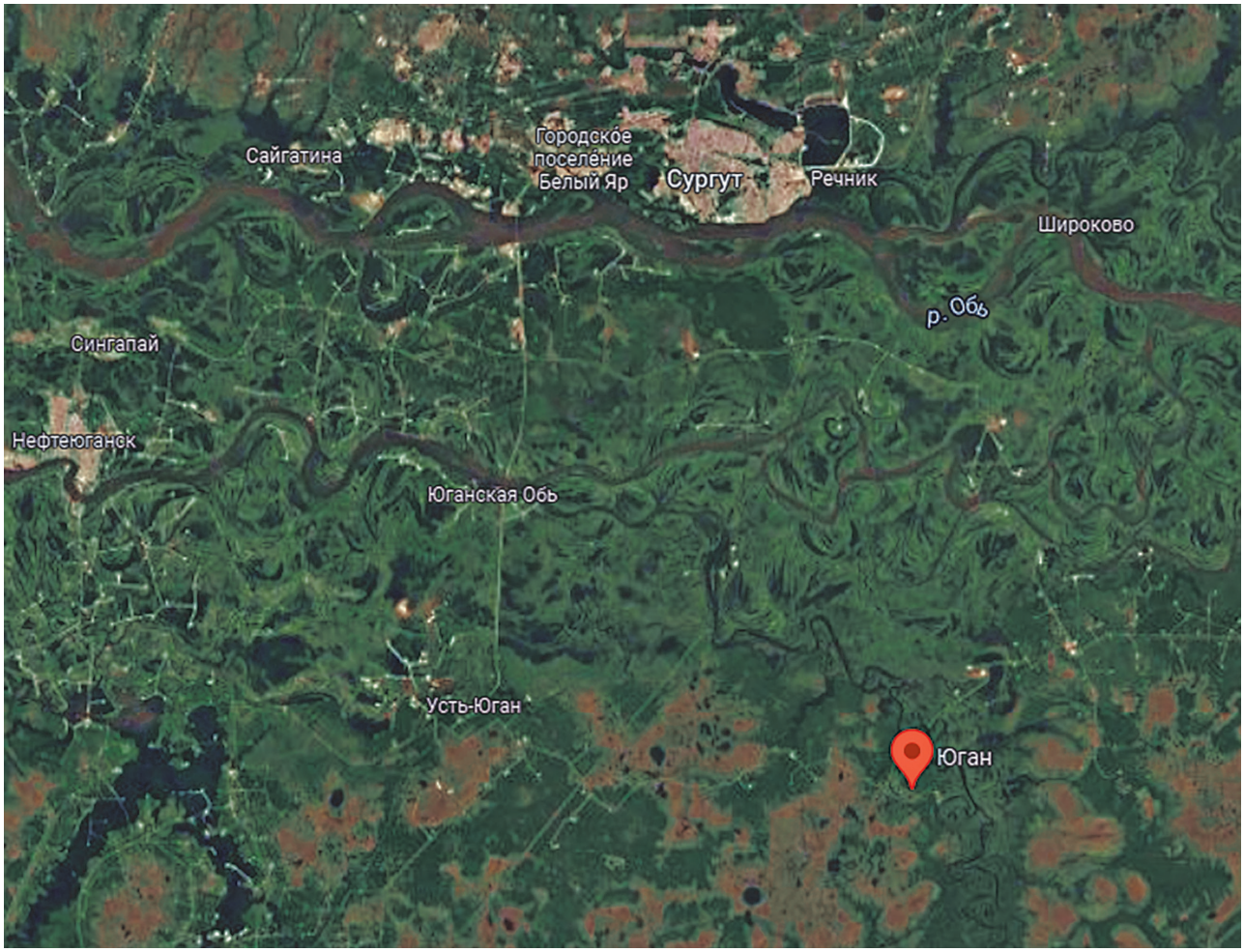
Изучение реакций растений на загрязнение природной среды тяжелыми металлами является одной из актуальных задач экологического мониторинга, который предполагает в том числе и выявление закономерностей варьирования химического состава растений. Исследования в этой области способны послужить основой для получения сведений, которые в дальнейшем могут быть использованы в фармацевтической, пищевой, косметологической промышленности.

Целью данной работы явилось определение тяжелых металлов (никеля, свинца, хрома, кадмия) в образцах пойменных видов луговых растений Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры и выявление особенностей их накопления в исследуемых видах растений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения накопления тяжелых металлов (никеля, свинца, хрома и кадмия) было собрано растительное сырье на территории Сургутского района в окрестностях деревни Юган Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (рисунок). Листья растений очищали от земли, отмывали в проточной воде. Исследования проводили в высушенном сырье.

Для проведения химического анализа было отобрано 15 видов растений, произрастающих на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры в долине реки Большой Юган [15]: осока острая – *Carex acuta* L., канареечник тростниковидный – *Phalaroides arundin acea* L., вероника длиннолистная – *Veronica longifolia* L., лапчатка гусиная – *Potentilla anserina* L., пырей ползучий – *Elytrigia repens* (L.) Nevski., черноголовка обыкновенная – *Prunella vulgaris* L., клевер луговой – *Trifolium pratense* L., подмаренник болотный – *Galium palustre* L., горошек мышиный – *Vicia cracca* L., полынь обыкновенная – *Artemisia vulgaris* L., осока пузырчатая – *Carex vesicaria* L., кипрей узколистный – *Chamaenerion angustifolium* L., щавель воробьиный – *Rumex acetosella* L., подорожник большой – *Plantago major* L., хвощ полевой – *Equisetum arvense* L., которые обладают различными фармакологическими свойствами. Эти виды растений широко распространены на территории округа и находят свое применение в медицине и фитотерапии [16–22].



Местоположение мониторингового участка поймы реки Большой Юган (60.878344°N, 73.689410°E)

Monitoring location of the floodplain section of the Big Yugan River (60.878344°N, 73.689410°E)

[1]XII Государственная фармакопея Российской Федерации. Ч. 1. М.: Изд-во Научного центра экспертизы средств медицинского применения, 2008. 704 с.

Объектом исследования служила надземная часть растений. Сырье собирали в 2022 г. во второй половине июля в фазы цветения. Растительный материал сушили воздушно-теневым методом в хорошо проветриваемом помещении. Измельчение сухого растительного сырья проводили в лабораторной мельнице ЛЗМ-1М («Сибагроприбор», Россия). Размолотые образцы просеивали через сито с диаметром отверстий 1–2 мм.

Навеску растительного сырья массой 1 г помещали в фарфоровый тигель и далее проводили минерализацию проб в муфельной печи ЭКПС-10 («Смоленское специальное конструкторско-технологическое бюро систем программного управления», Россия) при температуре 550 °С в течение 1,0–1,5 ч. Тигли с полученной золой охлаждали в эксикаторе в течение 1 ч. Навески золы образцов взвешивали на аналитических весах AND GH-200 (AND, Корея) и растворяли в 5 М азотной кислоте для определения общего содержания никеля, свинца, хрома и кадмия атомно-абсорбционным методом при помощи атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915МД («Атомприбор», Россия)[2]. Для приготовления градуировочных растворов использовали государственные стандартные образцы кадмия (0,5 г/дм^3, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Россия), свинца (1 г/дм^3, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Россия), хрома (1 мг/дм^3, ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», Россия) и никеля (1 г/дм^3, ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», Россия).

Статистическую обработку данных проводили с помощью пакета анализа данных Statistics программы Microsoft Excel. В табл. 1 приведены средние величины со стандартным отклонением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения тяжелых металлов демонстрируют изменчивость и варьирование элементного состава у разных видов изученных растений, что, вероятно, зависит от почвообразующих процессов, техногенного загрязнения, физико-географических особенностей регионов (климатических условий, состава почвообразующих пород и растений) и местопроизрастания [6, 23] (см. табл. 1).

Растения наиболее эффективно накапливают максимальное количество тяжелых металлов из атмосферного воздуха в конце фазы летнего покоя (вторая половина августа). В это время растению требуется минимальное количество питательных веществ, которые оно берет из почвы. Стебли и листья многолетних трав активно накапливают на своей поверхности аэрозоли и мелкодисперсную пыль за счет растительных выделений с образованием слизистой пленки, активно адсорбирующей ионы тяжелых металлов [24].

На основании полученных данных составлены ряды накопления химических элементов, которые показывают, что отдельные виды растений различаются по способности накапливать тяжелые металлы (табл. 2).

Исследования показали, что в большей степени растительное сырье накапливает никель (см. табл. 2). Возможно, это связано с тем, что никель легко извлекается из почв растениями и, пока его концентрация в растительных органах и тканях не достигнет критических значений, темпы поглощения этого элемента положительно коррелируют с содержанием в почвах [23]. Максимальное содержание никеля найдено в черноголовке обыкновенной и составляет 7,45 мг/кг, что в 6,5 раза больше его содержания в пырее ползучем. Сравнение с данными санитарных норм[3], государственного стандарта[2] и литературных источников [6] показало,

Таблица 1. Содержание элементов в надземной части растений, произрастающих в долине реки Большой Юган

Table 1. Element content in the aboveground parts of plants growing in the river Big Yugan valley

Название растения	Содержание тяжелых металлов, мг/кг (n = 3; P = 0,95)			
	Ni	Pb	Cr	Cd
Prunella vulgaris	7,45±0,08	2,25±0,03	1,90±0,02	0,17±0,01
Phalaroides arundinacea	6,16±0,27	4,30±0,19	1,83±0,05	0,68±0,02
Rumex acetosella	5,82±0,04	3,61±0,01	1,85±0,09	1,18±0,05
Carex vesicaria	5,48±0,33	3,84±0,01	2,36±0,32	0,56±0,03
Chamaenerion angustifolium	4,24±0,02	2,16±0,02	1,36±0,05	0,29±0,01
Veronica longifolia	4,04±0,11	2,32±0,15	1,10±0,03	0,27±0,01
Vicia cracca	3,70±0,17	1,19±0,17	1,08±0,05	0,67±0,04
Equisetum arvense	3,31±0,25	1,60±0,08	2,08±0,02	0,71±0,02
Carex acuta	2,72±0,39	1,69±0,06	0,91±0,04	0,75±0,03
Artemisia vulgaris	2,58±0,25	2,43±0,11	2,03±0,06	1,08±0,06
Potentilla anserina	2,30±0,09	2,43±0,15	1,58±0,02	0,77±0,03
Trifolium pratense	2,26±0,02	2,79±0,02	1,08±0,02	0,24±0,01
Plantago major	1,83±0,01	5,73±0,15	1,47±0,00	(0,80±0,03)×10^{-1}
Elytrigia repens	1,41±0,03	0,85±0,03	2,81±0,04	2,25±0,05
Galium palustre	1,14±0,01	2,49±0,02	3,04±0,08	0,67±0,04

[2]ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. М.: Стандартинформ, 1996. 10 с.

[3]СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Издательство стандартов, 2002. 180 с.

Таблица 2. Ряды накопления химических элементов в надземной фитомассе растений, произрастающих в долине реки Большой Юган

Table 2. Series of chemical elements accumulation in the aboveground phytomass of plants growing in the river Big Yugan valley

Название растения	Ряды накопления
Prunella vulgaris	Ni > Pb > Cr > Cd
Phalaroides arundinacea	Ni > Pb > Cr > Cd
Rumex acetosella	Ni > Pb > Cr > Cd
Carex vesicaria	Ni > Pb > Cr > Cd
Chamaenerion angustifolium	Ni > Pb > Cr > Cd
Veronica longifolia	Ni > Pb > Cr > Cd
Vicia cracca	Ni > Pb > Cr > Cd
Equisetum arvense	Ni > Cr > Pb > Cd
Carex acuta	Ni > Pb > Cr > Cd
Artemisia vulgaris	Ni > Pb > Cr > Cd
Potentilla anserina	Pb > Ni > Cr > Cd
Trifolium pratense	Pb > Ni > Cr > Cd
Plantago major	Pb > Ni > Cr > Cd
Elytrigia repens	Cr > Cd > Ni > Pb
Galium palustre	Cr > Pb > Ni > Cd

что содержание никеля в исследованных образцах находится в пределах допустимых значений (до 9,0 мг/кг сухого вещества).

Содержание свинца в растениях варьирует под действием различных факторов среды (геохимические аномалии, загрязнения, сезонные поливы, способность генотипов накапливать свинец). Тем не менее естественные уровни содержания свинца в растениях незагрязненных территорий находятся в пределах от 0,1 до 10,0 мг/кг сухой массы (среднее значение 2 мг/кг) [23]. В рядах накопления химических элементов (см. табл. 2) свинец стоит на втором месте и его содержание варьирует от 0,85 до 5,73 мг/кг. Причем максимальное содержание свинца найдено у подорожника большого (см. табл. 1). Вероятно, это можно объяснить тем, что данный вид растений произрастает вблизи дорог и отличается высокой толерантностью к воздействию свинца, а также способен аккумулировать его в больших количествах. В целом содержание свинца в пойменных видах исследованных растений находится в пределах нормы и не превышает предельно допустимой концентрации (10 мг/кг сухого вещества) [23].

Преимущественное накопление хрома обнаружено в надземной части подмаренника болотного (3,04 мг/кг) и пырея ползучего (2,81 мг/кг), что в 3 раза больше его содержания в осоке острой (0,91 мг/кг). Симптомы токсичности при действии хрома проявляются в увядании надземной фитомассы растений, повреждении корневой системы, хлорозе молодых листьев. В литературе встречаются данные о повышенном содержании хрома в растениях, и это связывают с антропогенными источниками. Средние концентрации хрома 17 мг/кг были выявлены в надземной массе растений, произрастающих вблизи городских улиц, а в золе полыни трехзубчатой, произрастающей в окрестностях завода по производству фосфорных удобрений, данный показатель составил 500 мг/кг [23].

Согласно составленным рядам накопления элементов, кадмий накапливается в растительном материале в меньшей степени (см. табл. 2). Известно, что кадмий не входит в число необходимых для растений элементов, однако он эффективно поглощается как корнями, так и листьями. Поскольку растения легко извлекают кадмий и из почвенных, и из воздушных источников, его концентрация в них быстро возрастает [23]. Подобное наблюдали на примере пырея ползучего, у которого было выявлено максимальное содержание кадмия в надземной части 2,25 мг/кг, что в 13 раз превышает его содержание в растительном сырье черноголовки обыкновенной (см табл. 1). В целом следует отметить, что содержание кадмия в надземной фитомассе всех изученных растений, за исключением пырея ползучего, находится в пределах нормы и соответствует предельно допустимой концентрации (1,0 мг/кг сухой массы) [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показаны особенности аккумуляции тяжелых металлов отдельными видами растений: двукисточник тростниковидный лучше поглощает никель и свинец, черноголовка обыкновенная – никель, подорожник большой – свинец, пырей ползучий – хром и кадмий, подмаренник болотный – хром. Избирательное поглощение этих тяжелых металлов может быть связано с высокой техногенной нагрузкой, так как некоторые виды растений произрастают вблизи дорог и отличаются высокой толерантностью к воздействию никеля и свинца, поэтому способны аккумулировать их в больших количествах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kanwar V.S., Sharma A., Srivastav A.L., Rani L. Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review // Environmental Science and Pollution Research. 2020. Vol. 27, no. 36. P. 44835–44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3.

2. Okereafor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okereafor N., Sebola T., Mavumengwana V. Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2020. Vol. 17, no. 7. P. 2204. DOI: 10.3390/ijerph17072204.

3. Chaplygin V., Mandzhieva S., Minkina T., Sushkova S., Kizilkaya R., Gülser C., et al. Sustainability of agricultural and wild cereals to aerotechnogenic exposure // Environmental Geochemistry and Health. 2021. Vol. 43, no. 4. P. 1427–1439. DOI: 10.1007/s10653-019-00411-6.

4. Pujari M., Kapoor D. Heavy metals in the ecosystem: sources and their effects // Heavy Metals in the Environment / eds V. Kumar, A. Sharma, A. Cerdà. Elsevier, 2021. P. 1–7. DOI: 10.1016/B978-0-12-821656-9.00001-8.

5. Yaashikaa P.R., Senthil Kumar P., Jeevanantham S., Saravanan R.A. Review on bioremediation approach for heavy metal detoxification and accumulation in plants // Environmental Pollution. 2022. Vol. 301. P. 119035. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119035.

6. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растения: монография. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.

7. Feki K., Tounsi S., Mrabet M., Mhadhbi H., Brini F. Recent advances in physiological and molecular mechanisms of heavy metal accumulation in plants // Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol. 28, no. 46. P. 64967–64986. DOI: 10.1007/s11356-021-16805-y.

8. Dinu C., Vasile G.-G., Buleandra M., Popa D.E., Gheorghe S., Ungureanu E.-M. Translocation and accumulation of heavy metals in *Ocimum basilicum* L. plants grown in a mining-contaminated soil // Journal of Soils and Sediments. 2020. Vol. 20. P. 2141–2154. DOI: 10.1007/s11368-019-02550-w.

9. Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В. Кадмий в системе почва – удобрения – растения – животные организмы и человек // Агрохимия. 1989. N 5. С. 118–130.

10. Chen Y.-G., He H.-L.-S., Huang J.-H., Luo R., Ge H.-Z., Wołowicz A., et al. Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021. Vol. 219. P. 112336. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112336.

11. Ilinskiy A., Vinogradov D., Politaeva N., Badenko V., Ilin I. Features of the phytoremediation by agricultural crops of heavy metal contaminated soils // Agronomy. 2023. Vol. 13, no. 1. P. 127. DOI: 10.3390/agronomy13010127.

12. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R., Wang M.-Q. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications // Toxics. 2021. Vol. 9, no. 3. P. 42. DOI: 10.3390/toxics9030042.

13. Yang C.-M., Chien M.-Y., Chao P.-C., Huang C.-M., Chen C.-H. Investigation of toxic heavy metals content and estimation of potential health risks in Chinese herbal medicine // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 412. P. 125142. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125142.

14. Vinogradova N., Glukhov A., Chaplygin V., Kumar P., Mandzhieva S., Minkina T., et al. The content of heavy metals in medicinal plants in various environmental conditions: a review // Horticulturae. 2023. Vol. 9, no. 2. P. 239. DOI: 10.3390/horticulturae9020239.

15. Определитель растений Ханты-Мансийского автономного округа / под ред. И.М. Краснобородова. Новосибирск – Екатеринбург: Баско, 2006. 304 с.

16. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 6: Семейства Butomaceae – Typhaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. 391 с.

17. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 4. Семейства Caprifoliaceae – Lobeliaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. 630 с.

18. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 2. Семейства Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. 513 с.

19. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 3. Семейства Fabaceae – Apiaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. 601 с.

20. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 5. Семейства Asteraceae (Compositae). Ч. 1. Роды Achillea – Doronicum / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2012. 317 с.

21. Растительные ресурсы России: Компонентный состав и биологическая активность растений. Т. 7. Отделы Lycopodiophyta – Gnetophyta / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2016. 333 с.

22. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 1. Семейства Magnoliaceae – Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 421 с.

23. Кабата-Пендиас А., Пендиас. Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.

24. Kryuchenko N., Zhovinsky E., Paparyga P. Using the bioindication method for determining air pollution by heavy metals // Geo&Bio. 2022. Vol. 22. P. 144–149. DOI: 10.15407/gb2211.

REFERENCES

1. Kanwar V.S., Sharma A., Srivastav A.L., Rani L. Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(36):44835-44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3.

2. Okereafor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okereafor N., Sebola T., Mavumengwana V. Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(7):2204. DOI: 10.3390/ijerph17072204.

3. Chaplygin V., Mandzhieva S., Minkina T., Sushkova S., Kizilkaya R., Gülser C., et al. Sustainability of agricultural and wild cereals to aerotechnogenic exposure. *Environmental Geochemistry and Health*. 2021;43(4):1427-1439. DOI: 10.1007/s10653-019-00411-6.

4. Pujari M., Kapoor D. Heavy metals in the ecosystem: sources and their effects. In: Kumar V., Sharma A., Cerdà A. (eds). *Heavy Metals in the Environment*. Elsevier; 2021, p. 1-7. DOI: 10.1016/B978-0-12-821656-9.00001-8.

5. Yaashikaa P.R., Senthil Kumar P., Jeevanantham S., Saravanan R.A. Review on bioremediation approach for heavy metal detoxification and accumulation in plants. *Environmental Pollution*. 2022;301:119035. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119035.

6. Il'in V.B. *Heavy metals in the soil-plant system*. Novosibirsk: Nauka; 1991, 151 p. (In Russian).

7. Feki K., Tounsi S., Mrabet M., Mhadhbi H., Brini F. Recent advances in physiological and molecular mechanisms of heavy metal accumulation in plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(46):64967-64986. DOI: 10.1007/s11356-021-16805-y.

8. Dinu C., Vasile G.-G., Buleandra M., Popa D.E., Gheorghe S., Ungureanu E.-M. Translocation and accumulation of heavy metals in *Ocimum basilicum* L. plants grown in a mining-contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments*. 2020;20:2141-2154. DOI: 10.1007/s11368-019-02550-w.

9. Yagodin B.A., Vinogradova S.B., Govorina V.V. Cadmium in the system soil – fertilizers – plants – animals and humans. *Agrokhimiya*. 1989;5:118-130. (In Russian).

10. Chen Y.-G., He H.-L.-S., Huang J.-H., Luo R., Ge H.-Z., Wołowicz A., et al. Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021;219:112336. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112336.

11. Ilinskiy A., Vinogradov D., Politaeva N., Badenko V., Ilin I. Features of the phytoremediation by agricultural crops of heavy metal contaminated soils. *Agronomy*. 2023;13(1):127. DOI: 10.3390/agronomy13010127.

12. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R., Wang M.-Q. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications. *Toxics*. 2021;9(3):42. DOI: 10.3390/toxics9030042.

13. Yang C.-M., Chien M.-Y., Chao P.-C., Huang C.-M., Chen C.-H. Investigation of toxic heavy metals content and estimation of potential health risks in Chinese herbal medicine. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;412:125142. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125142.

14. Vinogradova N., Glukhov A., Chaplygin V., Kumar P., Mandzhieva S., Minkina T., et al. The content of heavy metals in medicinal plants in various environmental conditions: a review. *Horticulturae*. 2023;9(2):239. DOI: 10.3390/horticulturae9020239.

15. Krasnoborodov I.M. *Key to plants of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug*. Novosibirsk – Ekaterinburg: Basko; 2006, 304 p. (In Russian).

16. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 6. Families Butomaceae – Typhaceae*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2014, 391 p. (In Russian).

17. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 4. Families Caprifoliaceae – Lobeliaceae*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2011, 630 p. (In Russian).

18. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 2. Families Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2009, 513 p. (In Russian).

19. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 3. Fabaceae – Apiaceae families*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2010, 601 p. (In Russian).

20. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 5. Families Asteraceae (Compositae). Part 1. Genera Achillea – Doronicum*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2012, 317 p. (In Russian).

21. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: component composition and biological activity of plants. Vol. 7. Divisions of Lycopodiophyta – Gnetophyta*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2016, 333 p. (In Russian).

22. Budantsev A.L. *Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their composition and biological activity. Vol. 1. Families Magnoliaceae – Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae*. St. Petersburg – Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK; 2008, 421 p. (In Russian).

23. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants; 1984, 344 p. (Russ. ed.: *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh*. Moscow: Mir; 1989, 439 p.).

24. Kryuchenko N., Zhovinsky E., Paparyga P. Using the bioindication method for determining air pollution by heavy metals. *Geo&Bio*. 2022;22:144-149. DOI: 10.15407/gb2211.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кравченко Инесса Вячеславовна,
к.б.н., старший научный сотрудник,
Сургутский государственный университет,
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
kravchenko_iv@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0001-5050-6622

Мулюкин Максим Александрович,
младший научный сотрудник,
Сургутский государственный университет,
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
✉ mulyukin_ma@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0002-7064-2469

Петрова Юлия Юрьевна,
к.х.н., доцент, директор Института
естественных и технических наук,
Сургутский государственный университет,
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
petrova_juju@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0003-3702-2249

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Inessa V. Kravchenko,
Cand. Sci. (Biological), Senior Researcher,
Surgut State University,
1, Lenin Ave., Surgut, 628412,
Russian Federation,
kravchenko_iv@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0001-5050-6622

Maxim A. Mulyukin,
Junior Researcher,
Surgut State University,
1, Lenin Ave., Surgut, 628412,
Russian Federation,
✉ mulyukin_ma@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0002-7064-2469

Yuliya Yu. Petrova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Director of the Institute of Natural
and Technical Sciences,
Surgut State University,
1, Lenin Ave., Surgut, 628412,
Russian Federation,
petrova_juju@surgu.ru
https://orcid.org/0000-0003-3702-2249

Шепелева Людмила Федоровна,
д.б.н., профессор, старший научный сотрудник,
Национальный исследовательский
Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
Российская Федерация,
shepelevalf@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-8805-469X

Ludmila F. Shepeleva,
Dr. Sci. (Biology), Professor, Senior Researcher,
National Research Tomsk State University,
36, Lenin Ave, Tomsk, 634050,
Russian Federation,
shepelevalf@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-8805-469X

Вклад авторов

И.В. Кравченко – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
М.А. Мулюкин – проведение экспериментов, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Ю.Ю. Петрова – постановка задачи, разработка концепции исследования, обсуждение результатов.
Л.Ф. Шепелева – разработка методологии исследований, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Contribution of the authors

Inessa V. Kravchenko – conducting experiments, processing the data obtained, results discussion, preparing the manuscript.
Maxim A. Mulyukin – conducting experiments, results discussion, preparing the manuscript.
Yuliya Yu. Petrova – problem formulation, research concept development, results discussion.
Ludmila F. Shepeleva – research methodology development, results discussion, preparing the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.07.2023.
Одобрена после рецензирования 25.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 27.07.2023.
Approved after reviewing 25.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 661.123
EDN: PXLPLW
DOI: 10.21285/achb.922

Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей

О.В. Табакаева*✉, А.В. Табакаев*,, В.Е. Силантьев*, С.В. Капуста***

**Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация*
***Научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Владивосток, Российская Федерация*

Аннотация. *Морские водоросли являются уникальным сырьем, которое способно в достаточно короткие сроки формировать значительную биомассу, осуществлять синтез разнообразных химических соединений, в том числе и специфических биологически активных веществ, проявляющих различную биологическую активность. Изучение антиоксидантных, антибактериальных, антивирусных, противовоспалительных и других свойств биологически активных веществ бурых водорослей является актуальной задачей. Целью представленного исследования являлась оценка антиоксидантных свойств сверхкритических экстрактов бурых водорослей Saccharina japonica и Ascophyllum nodosum. Содержание каротиноидов, фенольных соединений, маннита определяли спектрофотометрическим методом. Исследование содержания металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектрометрии. Антиоксидантную активность оценивали по антирадикальной активности с использованием радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, гидроксил-ион связывающей и Fe^{+2} хелатирующей активностям, а также по активности поглощения супероксидных радикалов. В исследованных сверхкритических экстрактах бурых водорослей определено достаточно высокое содержание жирных кислот и фенольных соединений, причем жирные кислоты максимально представлены в сверхкритическом экстракте Ascophyllum nodosum, а фенолы, маннит и пигменты – в экстракте Saccharina japonica. Преобладающим макроэлементом в сверхкритических экстрактах бурых водорослей является калий с максимумом содержания в экстракте Saccharina japonica. Сверхкритические экстракты бурых водорослей являются безопасными по содержанию нитрозаминов, полихлорированных бифенилов, токсичных элементов и радионуклидов. Наиболее выраженные антирадикальные свойства продемонстрировал сверхкритический экстракт Saccharina japonica. Самая высокая гидроксил-ион связывающая активность отмечена для сверхкритического экстракта Saccharina japonica. В отношении активности поглощения супероксидных радикалов закономерности были иными: максимальную активность продемонстрировал экстракт Ascophyllum nodosum. Fe^{+2} хелатирующая активность для сверхкритических экстрактов бурых водорослей была примерно одинаковой, максимальная (38,7%) зафиксирована для экстракта Ascophyllum nodosum.*

Ключевые слова: *сверхкритические экстракты, бурые водоросли, антиоксидантные свойства, антирадикальная активность*

Финансирование. *Исследования объекта Ascophyllum nodosum выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-26-00197). Исследования объекта Saccharina japonica выполнены при поддержке проекта «Науки о жизни: Биомедицина» программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», инициативная тематика № 23-01-3.04.-0010 «Биофармацевтические технологии для персонализированной медицины и здоровьесбережения».*

Для цитирования: Табакаева О.В., Табакаев А.В., Силантьев В.Е., Капуста С.В. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 253–264. DOI: 10.21285/achb.922. EDN: PXLPLW.

© Табакаева О.В., Табакаев А.В., Силантьев В.Е., Капуста С.В., 2024

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Antioxidant properties of supercritical extracts of brown algae

Oksana V. Tabakaeva*✉, Anton V. Tabakaev*,**,
Vladimir E. Silant'ev*, Svetlana V. Kapusta*

*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation
**Research Institute of Epidemiology and Microbiology named after G.P. Somov Federal Service for Supervision in the Field of Protection of Consumer Rights and Human Well-Being, Vladivostok, Russian Federation

Abstract. *Macroalgae is a unique feedstock capable of producing significant biomass in a fairly short time and synthesizing various chemical compounds, including specific biologically active substances that exhibit different biological activity. The study of antioxidant, antibacterial, antiviral, anti-inflammatory, and other properties of the biologically active substances of brown algae constitutes a relevant problem. The present study aims to evaluate the antioxidant properties of supercritical extracts of the brown algae Saccharina japonica and Ascophyllum nodosum. The content of carotenoids, phenolic compounds, and mannitol was determined using a spectrophotometric method. The metal content was analyzed using atomic absorption spectrometry. The antioxidant activity was evaluated according to antiradical activity using a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical, hydroxyl ion binding activity, and* Fe^{+2} *chelating activity, as well as the superoxide radical scavenging activity. The studies on the supercritical extracts of brown algae revealed a rather high content of fatty acids and phenolic compounds, with fatty acids most abundantly present in the supercritical extract of Ascophyllum nodosum; phenols, mannitol, and pigments, in the extract of Saccharina japonica. The predominant macroelement in the supercritical extracts of brown algae is potassium, with the maximum content found in the extract of Saccharina japonica. The supercritical extracts of brown algae are safe in terms of the contents of nitrosamines, polychlorinated biphenyls, toxic elements, and radionuclides. The most pronounced antiradical properties were shown by the supercritical extract of Saccharina japonica. The highest hydroxyl ion binding activity was noted in the supercritical extract of Saccharina japonica. In terms of superoxide radical scavenging activity, the maximum activity was exhibited by the extract of Ascophyllum nodosum. The* Fe^{+2} *chelating activity was about the same for the supercritical extracts of brown algae, with the maximum activity (38.7%) observed for the extract of Ascophyllum nodosum.*

Keywords: *supercritical extracts, brown algae, antioxidant properties, antiradical activity*

Funding. *Studies of the Ascophyllum nodosum object were carried out with the support of the RGNF (project no. 23-26-00197). The research of the Saccharina japonica object was carried out with the support of the "Life Sciences project: Biomedicine" Strategic Academic Leadership program "Priority 2030", initiative topic no. 23-01-3.04.-0010 "Biopharmaceutical technologies for personalized medicine and health care".*

For citation: Tabakaeva O.V., Tabakaev A.V., Silant'ev V.E., Kapusta S.V. Antioxidant properties of supercritical extracts of brown algae. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):253-264. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.922. EDN: PXLPLW.

ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование человеком водорослей-макрофитов, в том числе и бурых, известно достаточно давно: они долгое время традиционно используются в качестве пищевого сырья в таких странах Восточной Азии, как Китай, Корея и Япония. Морские водоросли известны в качестве специфичного и в то же время уникального сырья за счет их способности быстро наращивать достаточную биомассу, синтезировать различные сложные химические соединения, в частности биологически активные вещества, помогающие выживанию в морской среде. В Российской Федерации основное значение для промысла и промышленной переработки с целью последующего применения в пищевой, фармацевтической, косметологической отраслях имеют бурые водоросли. Бурые водоросли богаты углеводами, белками, полиненасыщенными жирными кислотами, минералами и витаминами и практически не содержат жира[1]. Богатый компонентный состав обеспечивает их востребованность в пищевой промышленности, в том числе в качестве сырья для получения компонентов здорового питания [1–3]. Данный факт позволяет считать водоросли ценным стратегическим ресурсом с высокой коммерческой ценностью. В связи с этим трудно переоценить значение научных исследований в области изучения бурых водорослей, их состава и перспектив использования в пищевых производствах.

Биологически активные вещества морских бурых водорослей характеризуются свойствами различной

[1]Ferdouse F., Holdt S.L., Smith R., Murúa P., Yang Z. The global status of seaweed production, trade and utilization // Globefish Research Programme. Vol. 124. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018. 124 p.

направленности: антиоксидантными [4], антибактериальными, противовоспалительными и антиканцерогенными [5–7]. В результате многочисленных исследований отечественных и зарубежных ученых доказано, что антиоксидантные свойства биологически активных веществ бурых водорослей обеспечиваются наличием достаточно разных соединений: полифенолов (в частности флоротанинов [8–10], ксантофиллов (фукоксантина и его производных) [8, 11, 12], альгиновых кислот и их солей [13], полисахаридов (в частности фукоидана [14–16], ламинарина [17, 18]. Большое внимание уделяется фракции полифенолов бурых водорослей как перспективной составляющей фармсубстанций, российскими и зарубежными исследователями дана оценка антиоксидантной, антирадикальной, биологической активности и фитоактивности данного класса соединений [19–21]. Разработаны и запатентованы различные способы выделения полифенолов, фракционирования, изучены структура и свойства [22, 23].

Для использования биологически активных веществ бурых водорослей в практических целях в пищевых продуктах, фармакологии, косметологии и др. целесообразно введение экстрактов в систему, однако экстракты, полученные традиционными методами с использованием большого объема токсичных химических растворителей, характеризуются определенными недостатками [24]. При использовании в качестве экстрагентов воды или спирта не удается эффективно извлечь все типы биологически активных веществ, присутствующие в сырье.

Минорные соединения, даже находящиеся в растительной клетке в незначительных количествах, могут обладать высокой биологической активностью, следовательно, их извлечение перспективно. Альтернативным способом экстракции является сверхкритическая экстракция, обладающая рядом определенных преимуществ, одним из которых является получение химически безопасных экстрактов высокого качества, в коих практически отсутствуют остатки традиционных органических растворителей, часто являющихся токсичными [25]. Использование высоких давлений при сверхкритической CO_2-экстракции позволяет извлекать термолабильные соединения. Получение и исследование сверхкритических экстрактов бурых водорослей российскими учеными открывает новые перспективы использования биологически активных веществ бурых водорослей в пищевых технологиях и биотехнологиях, косметологии, фармации, сельском хозяйстве [26–28].

Широко известной промысловой бурой водорослью является *Saccharina japonica* семейства Laminariales. Также данная водоросль активно культивируется в различных странах. Она образует заросли, преимущественно на глубине от 0,5 до 12 м, характеризуется слоевищем, дифференцированным на пластину, стволик, подошву, ризоиды. *Saccharina japonica* имеет в своем составе микро- и макроэлементы (йод, кальций, цинк, магний, железо, селен и т.д.), витамины, биологически активные вещества, а также полисахариды (фукоидан, ламинарины, альгиновые кислоты) [29].

Бурая водоросль *Ascophyllum nodosum* (семейство Fucaceae) является многолетней, слоевище ее достигает 1–1,5 м в длину. Водоросль имеет форму неправильно ветвящегося куста, длинные, редко дихотомически ветвящиеся ветви, на которых располагаются более короткие ветви, прикрепляется подошвой [30]. Образует плотные заросли, растет на каменистом и песчаном грунте в защищенных от прибоя местах средней и нижней литорали. *Ascophyllum nodosum* активно используется в медицине, косметологии и диетическом питании, в пищу употребляются слоевища.

Цель проведенного нами исследования заключалась в оценке антиоксидантных свойств сверхкритических экстрактов бурых водорослей *Saccharina japonica* и *Ascophyllum nodosum*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись сверхкритические экстракты бурых водорослей *Saccharina japonica* и *Ascophyllum nodosum.* Сухие бурые водоросли *Saccharina japonica* и *Ascophyllum nodosum* были приобретены в аптечной сети. Производителем бурой водоросли *Ascophyllum nodosum* являлся Архангельский водорослевый комбинат, район промысла – Белое море; производителем *Saccharina japonica* – ООО «Гидробионт-ДВ», район промысла – Японское море. Сверхкритические экстракты получали с использованием системы TharSCF SFE-500 (Waters, Питтсбург, США). В качестве модификатора использован этанол, массовая доля – 5%. Скорость потока составляла 10 мл/мин для сверхкритического CO_2 и 1,0 мл/мин для этанола. Для экстракции использовали образцы каждой сухой бурой водоросли весом по 28 г. Используемое давление составляло 300 бар, время экстракции – 60 мин, температура процесса – 60 °С.

Химикаты и реагенты. 2,2-Дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), ВНТ-2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол), дубильная кислота были приобретены у компании Sigma-Aldrich (США). Фенольный реагент Folin-Ciocalteu – у компании Fluka (Швейцария). Все остальные реагенты были аналитического класса.

Содержание каротиноидов определяли спектрофотометрическим методом. Пигментный комплекс из тканей бурых водорослей выделяли 100%-м ацетоном, полученный гомогенат проходил фильтрацию с использованием фильтр Шотта при помощи водоструйного насоса. Затем проводили реэкстракцию каротиноидов гексаном. Определение количественного содержания каротиноидов проводили спектрофотометрическим методом с использованием сканирующего спектрофотометра марки UV-1800 (Shimadzu, Япония; длина волны 450 нм) [31].

Общее содержание фенольных соединений определялось с использованием спектрофотометрического метода на основе взаимодействия с реактивом Folin-Ciokalteu, который является основным методом для определения суммарного содержания фенолов в лекарственном растительном сырье и пищевых продуктах[2]. Определение осуществлялось с использованием ука-

[2]Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарствен-ных растительных препаратах // Pharmacopoeia.regmed.ru. Режим доступа: https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-14/1/1-5/1-5-3/opredelenie-soderzhaniya-dubilnykh-veshchestv-v-lekarstvennom-rastitelnom-syre-i-lekarstvennykh-rast/?ysclid=lxu3z5ec61514248003 (дата об-ращения: 15.01.2024).

занного ранее сканирующего спектрофотометра UV-1800. Количественное содержание суммы фенольных соединений представлено в пересчете на галловую кислоту.

Определение содержания маннита проводили спектрофотометрическим методом, основанном на образовании медных комплексов при периодатном окислении[3].

Для исследования содержания металлов использовали метод атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрофотометре AA-7000 (Shimadzu, Япония), средняя проба состояла из 3 экземпляров, использовалась графитовая кювета и дейтериевая лампа корректора фона. Для определения железа, цинка, меди, марганца, никеля, молибдена, алюминия, кадмия, свинца и хрома использовали стандартные растворы данных элементов, включенные в реестр, определение проводили по методике AOAC[4].

Определение элементов натрия, калия, кальция и магния с использованием воздушно-ацетиленового пламени при расходе топлива 50 л×ч$^{-1}$ осуществляли по методу 999.11 AOAC[4].

Содержание нитрозаминов определяли с помощью комплексной газовой хроматографии и быстродействующего хемилюминесцентного детектора согласно источнику [32], содержание полихлорированных бифенилов – методом газожидкостной хроматографии по источнику [33].

Содержание токсичных элементов (свинца, кадмия, меди, мышьяка) измеряли с применением вышеуказанного атомно-абсорбционного спектрофотометра AA-7000 по методу 999.11 AOAC[4]. Пробоподготовку проводили при помощи минерализации смесью азотной и серной кислот и перманганатом калия. Пределы обнаружения составляли, мг/кг: для ртути – 0,01, для свинца – 0,01, для кадмия – 0,01, для мышьяка – 0,01. Для определения содержания ртути использован метод беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути Hg-1 (Hiranuma, Япония).

Содержание радионуклидов Cs-137 и Sr-90 определяли путем измерения удельной активности с помощью гамма-спектрометра сцинтилляционного «Прогресс-гамма» («Доза», Россия).

Определение антиоксидантной активности. Изначально проводили анализ радикала ДФПГ. Антирадикальные свойства полученных сверхкритических экстрактов оценивали по степени взаимодействия со стабильным свободным ДФПГ-радикалом *in vitro* [34]. Оптическую плотность измеряли на сканирующем спектрофотометре UV-1800 при λ = 517 нм.

Антирадикальные свойства описывали следующими показателями:

– радикалсвязывающая активность *РСА*, %:

$$PCA = [A_0 - A_1]/A_0 \times 100,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора контроля; A_1 – оптическая плотность экстракта;

– эффективная концентрация вещества, при которой восстанавливается 50% свободных радикалов ДФПГ, E_{C50}, мг/мл;

– время восстановления половины количества радикала T_{EC50}, мин;

– антирадикальная эффективность *AE* – характеристика, связывающая время восстановления половины количества радикала T_{EC50} и необходимую для этого концентрацию субстрата E_{C50}:

$$AE = 1/[E_{c50} \times T_{ec50}].$$

Антирадикальные свойства сравнивали с эффектом хорошо известного синтетического антиоксиданта ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенол).

Гидроксил-ион связывающая активность. Было проведено спектрофотометрическое определение ингибирования гидроксильных радикалов (OH). Гидроксил-ион связывающая активность полученных экстрактов определялась согласно источнику [35]. 1,5 мМ $FeSO_4$ (0,5 мл) смешивали с 6 мМ H_2O_2 (0,35 мл), 20 мМ салицилатом натрия (0,15 мл) и различными концентрациями (0,2–1,0 мг/мл) образца (по 1 мл). Оптическую плотность образовавшегося гидроксилированного салицилатного комплекса измеряли на сканирующем спектрофотометре UV-1800 при λ = 562 нм. Положительным контролем являлась аскорбиновая кислота. Расчет гидроксил-ион связывающей активности, %, проводили по следующей формуле:

$$1 - [A_1 - A_2]/A_0 \times 100,$$

где A_1 – оптическая плотность сверхкритического экстракта; A_0 – оптическая плотность контрольного раствора; A_2 – оптическая плотность заготовки реагента без салицилата натрия.

Активность поглощения супероксидных радикалов. Активность поглощения супероксидных радикалов определяли по методу, описанному в источнике [36]. Оптическую плотность измеряли на сканирующем спектрофотометре UV-1800 при λ = 230 нм.

Активность поглощения супероксидных радикалов, %, определяли по формуле:

$$[A_0 - A_1/A_0] \times 100,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора контроля; A_1 – оптическая плотность сверхкритического экстракта.

Определение Fe^{+2} хелатирующей активности. Определение Fe^{+2} хелатирующей активности проводили согласно [37]. Измеряли оптическую плотность при длине волны 510 нм. Контрольный образец содержит 50 мкл 0,05% галловой кислоты. Хелатирующую активность (процент ингибирования) рассчитывали по формуле:

$$A_x/A_{\text{стандарта}} \times 100\%.$$

Статистический анализ. Данные были получены в виде среднего и стандартного отклонения (СО) и проанализированы с помощью одностороннего анализа ANOVA с помощью SPSS версии 11.5 для Windows. Разница в средних значениях считалась достоверной при $p < 0,05$.

[3]ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2018. 33 с.

[4]AOAC. Official methods of analysis. Maryland: Association of Official Analytical Chemists, 2000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные из бурых водорослей сверхкритические экстракты содержат биологически активные вещества [38]. С целью оценки содержания гидро- и липофильных соединений в сверхкритических экстрактах бурых водорослей определено содержание жирных кислот, полифенолов, маннита и пигментов. Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что содержание в исследованных сверхкритических экстрактах бурых водорослей жирных кислот и фенольных соединений достаточно высоко, причем жирные кислоты максимально представлены в сверхкритическом экстракте *Ascophyllum nodosum,* а фенолы, маннит и пигменты – в экстракте *Saccharina japonica.* Полученные данные достаточно хорошо коррелируют с данными по сверхкритическому экстракту бурой водоросли *Fucus vesiculosus* [27].

Водоросли представляют собой растения, средой произрастания которых является морская вода. Ввиду этого они обладают уникальной специфичной кумулятивной способностью в высоких концентрациях накапливать в своих клетках макро- и микроэлементы. Из минеральных элементов, присутствующих в водорослях, наибольшую ценность представляют макро- и микроэлементы: калий, кальций, магний, железо, марганец, селен и др. Результаты исследования макро- и микроминерального состава сверхкритических экстрактов бурых водорослей представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 доказывают, что преобладающим макроэлементом в сверхкритических экстрактах бурых водорослей является калий с максимумом содержания в экстракте *Saccharina japonica,* превышение в сравнении с экстрактом *Ascophyllum nodosum* составляет 53%. Содержание натрия также максимально для экстракта *Saccharina japonica:* его больше на 65%, чем в экстракте *Ascophyllum nodosum*. Сверхкритический экстракт *Saccharina japonica* характеризуется максимальным содержанием кальция и магния. Определено содержание 8 микроэлементов, из которых максимально представлены железо (преобладание в экстракте *Saccharina japonica*) и марганец (преобладание в экстракте *Ascophyllum nodosum*). Содержание никеля, кобальта, хрома, цинка и селена в исследуемых экстрактах несущественно и различается незначительно.

В связи с последующим предполагаемым использованием сверхкритических экстрактов в пищевых системах проведена оценка их безопасности. Полученные данные представлены в табл. 3.

Представленные в табл. 3 данные демонстрируют, что все исследованные сверхкритические экстракты бурых водорослей характеризуются не превышающим нормативные значения содержанием нитрозаминов, полихлорированных бифенилов, токсичных элементов и радионуклидов, что позволяет утверждать об их безопасности.

Бурые водоросли и их экстракты характеризуются высоким содержанием веществ различной химической структуры, являющихся антиоксидантными компонентами клеток и помогающих выдерживать окислительный стресс [40, 41]. Сверхкритические экстракты бурых водорослей, характеризующиеся содержанием биологически активных веществ, присущих бурым водорослям, должны проявлять антиоксидантную активность.

Антиоксидантная активность сверхкритических экстрактов бурых водорослей исследована в части ради-

Таблица 1. Содержание биологически активных веществ в сверхкритических экстрактах бурых водорослей

Table 1. Content of biologically active substances in brown algae supercritical extracts

Группа соединений / соединения	Содержание в экстракте, мг/г сухого веса CO_2 экстракта	
	Ascophyllum nodosum	*Saccharina japonica*
Жирные кислоты	20,08±0,76	19,62±0,81
Полифенолы	22,06±1,01	24,60±1,34
Маннит	5,14±0,21	9,12±0,40
Хлорофилл	0,01±0,00	0,02±0,00
Каротиноиды	0,03±0,00	0,06±0,00

Таблица 2. Макро- и микроэлементный состав сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 2. Macro- and microelement composition of brown algae supercritical extracts

Элемент	Содержание, г/100 г (на сухое вещество)	
	Ascophyllum nodosum	*Saccharina japonica*
Na	0,043±0,002	0,071±0,003
K	0,189±0,007	0,290±0,0142
Ca	0,015±0,0006	0,018±0,0009
Mg	0,011±0,0005	0,013±0,005
Cr	0,00002±0,000001	0,00004±0,000002
Mn	0,00007±0,000004	0,00006±0,000002
Ni	0,000005±0,0000003	0,000004±0,0000002
Fe	0,004±0,0002	0,007±0,0002
Co	0,000001±0,0000005	0,000001±0,0000001
Zn	0,0000005±0,00000008	0,000004±0,0000002
Mo	0,000003±0,0000005	0,000005±0,0000002
Se	0,000065±0,0000002	0,000003±0,0000001

Таблица 3. Показатели безопасности сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 3. Safety indicators of brown algae supercritical extracts

Наименование показателя, единица измерения	Нормативное значение [39]	Фактическое значение	
		Ascophyllum nodosum	*Saccharina japonica*
Нитрозамины, мг/кг	Не более 0,003	Менее 0,0002*	Менее 0,0002*
Полихлорированные бифенилы, мг/кг	Не более 2	Менее 0,001*	Менее 0,0002*
Токсичные элементы, мг/кг			
свинец	Не более 0,1	0,039	0,034
мышьяк	Не более 0,1	Менее 0,04*	Менее 0,04*
кадмий	Не более 0,05	Менее 0,003*	Менее 0,003*
ртуть	Не более 0,03	Менее 0,004*	Менее 0,004*
железо	Не более 5	0,7	0,9
медь	Не более 0,4	Менее 0,03*	Менее 0,03*
Допустимые уровни радионуклидов, Бк/л			
удельная активность цезия-137	Не более 40	5,01	8,05
удельная активность стронция-90	Не более 80	3,26	7,14

Примечание. Звездочкой помечены значения менее предела обнаружения согласно методу испытаний.

калсвязывающих свойств, гидроксил-ион связывающей активности, активности поглощения супероксидных радикалов и Fe^{+2} хелатирующей активности. ДФПГ – это соединение, которое обладает свободным радикалом азота и легко подвергается разрушению веществами, являющимися поглотителями свободных радикалов. В данном исследовании реакции с радикалом ДФПГ были использованы для оценки способности антиоксидантных соединений сверхкритических экстрактов выполнять роль поглотителей протонных радикалов или доноров водорода.

Антирадикальные свойства сверхкритических экстрактов морских водорослей представлены в табл. 4.

Более высокая радикалсвязывающая активность установлена для сверхкритического экстракта *Saccharina japonica*, для экстракта *Ascophyllum nodosum* этот показатель был на 9,5% меньше. Максимальное значение эффективной концентрации вещества, при которой восстанавливается 50% свободных радикалов ДФПГ, E_{C50} и времени восстановления половины количества радикала T_{EC50} определено для сверхкритического экстракта *Ascophyllum nodosum*, максимальная антирадикальная эффективность определена для сверхкритического экстракта *Saccharina japonica*. Сверхкритический экстракт *Saccharina japonica* характеризовался максимальными антирадикальными свойствами. В сравнении с экстрактами *Ascophyllum nodosum* он характеризуется меньшей концентрацией E_{C50} (разница составляет 14%) антирадикальной эффективности (разница – 1,2 раза). Сверхкритический экстракт *Saccharina japonica* характеризовался максимальным уровнем содержания полифенолов, имел гораздо более низкую эффективную концентрацию E_{C50}, чем другие экстракты, что позволяет говорить о корреляции между уровнем общего содержания фенолов и антирадикальными свойствами. Такая зависимость указывает на способность полифенольных компонентов, присутствующих в исследованных сверхкритических экстрактах бурых водорослей, функционировать в качестве поглотителей свободных радикалов. Тем не менее, так как исследование антирадикальной активности с использованием ДФПГ-радикала не является специфичным для каких-либо конкретных антиоксидантов, антирадикальные свойства экстрактов могут быть обусловлены присутствием не только фенолов, но и других различных антиоксидантов, в частности таких, как специфичные полисахариды [42] и витамины (фолиевая кислота, тиамин и аскорбиновая кислота), содержание которых характерно для большинства морских водорослей [43]. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей бурой водоросли *Saccharina japonica*, к примеру со сведениями, приведенными в работе [44].

Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей были определены на основании способности присутствующих в них антиоксидантных веществ ингибировать окисление дезоксирибозы реакционно-способным гидроксил-ион радикалом (OH•), образующимся в результате реакции типа Фентона. Также исследована активность поглощения супероксидных радикалов. Хотя O_2• является относительно слабым окислителем, он разлагается с образованием более сильных окислительных форм, таких как синглетный кислород и OH•. Кроме того, дана оценка Fe^{+2} хелатирующей актив-

Таблица 4. Антирадикальные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 4. Antiradical properties of brown algae supercritical extracts

Вид водоросли	Антирадикальные свойства			
	РСА, %	E_{C50}, мкг/мл	T_{EC50}, мин	*АЕ*, мкг/л×с
Ascophyllum nodosum	54,3±2,5	28,9±1,4	25,2±1,2	0,0015±0,0000
Saccharina japonica	59,5+2,4	25,3±1,2	20,6±1,0	0,0018±0,0000
Ионол	94,1±4,5	8,75±0,3	8,0±0,4	0,0160±0,0700

Примечание. Данные средние (±СО), n = 3.

Таблица 5. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 5. Antioxidant properties of brown algae supercritical extracts

Вид водоросли	Гидроксил-ион связывающая активность, %	Активность поглощения супероксидных радикалов, %	Fe^{+2} хелатирующая активность, %
Ascophyllum nodosum	52,1±2,6	13,8±0,6	36,9±1,2
Saccharina japonica	61,3±2,9	12,5±0,5	38,7±1,4

ности сверхкритических экстрактов бурых водорослей. Полученные результаты представлены в табл. 5.

По результатам табл. 5 самая высокая гидроксил-ион связывающая активность отмечена для сверхкритического экстракта *Saccharina japonica*. В отношении активности поглощения супероксидных радикалов закономерности были иными: максимальную активность продемонстрировал экстракт *Ascophyllum nodosum.* Fe^{+2} хелатирующая активность для сверхкритических экстрактов бурых водорослей была примерно одинаковой, максимальная (38,7%) зафиксирована для экстракта *Ascophyllum nodosum*.

Известно, что бурые водоросли содержат флоратанины [40], которые являются сильными хелаторами тяжелых металлов. Именно с высоким содержанием флоратанинов можно связать высокую гидроксил-ион связывающую активность экстрактов бурых водорослей. В то же время сложный химический состав бурых водорослей позволяет сделать предположение, что антиоксидантную активность проявляют не только фенольные соединения, но и активные соединения других классов, например каротиноиды [45] или полисахариды. Экспериментальными исследованиями доказано, что гидротермические экстракты некоторых зеленых и бурых водорослей, содержащие сульфатированные гетерополисахариды, сильно ингибируют активность OH• *in vitro* [46–48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные сверхкритические экстракты из бурых водорослей *Saccharina japonica* и *Ascophyllum nodosum* характеризуются достаточно высоким содержанием жирных кислот и фенольных соединений. Минеральный состав экстрактов представлен 4 макро- (максимально представлен калий) и 8 микроэлементами (максимально представлено железо). Сверхкритические экстракты бурых водорослей являются безопасными по содержанию нитрозаминов, полихлорированных бифенилов, токсичных элементов и радионуклидов. Сверхкритический экстракт *Saccharina japonica* характеризуется наиболее выраженными антирадикальными свойствами. Максимальная гидроксил-ион связывающая активность отмечена для сверхкритического экстракта *Saccharina japonica,* активность поглощения супероксидных радикалов – для экстракта *Ascophyllum nodosum.* Fe^{+2} хелатирующая активность для сверхкритических экстрактов бурых водорослей была примерно одинаковой, максимальная (38,7%) зафиксирована для экстракта *Ascophyllum nodosum*.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lopez-Santamarina A., Cardelle-Cobas A., Mondragon A.C., Sinisterra-Loaiza L., Miranda J.M., Cepeda A. Evaluation of the potential prebiotic effect of *Himanthalia elongata*, an Atlantic brown seaweed, in an *in vitro* model of the human distal colon // Food Research International. 2022. Vol. 156. P. 111156. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111156.

2. Meng W., Mu T., Sun H., Garcia-Vaquero M. Evaluation of the chemical composition and nutritional potential of brown macroalgae commercialised in China // Algal Research. 2022. Vol. 64. P. 102683. DOI: 10.1016/j.algal.2022.102683.

3. Ghosh S., Sarkar T., Pati S., Kari Z.A., Edinur H.A., Chakraborty R. Novel bioactive compounds from marine sources as a tool for functional food development // Frontiers in Marine Science. 2022. Vol. 9. P. 835927. DOI: 10.3389/fmars.2022.832957.

4. Jagtap A.S., Manohar C.S., Ayyapankutty A.M., Meena S.N. Antioxidant and antiglycemic properties of macroalgae, an underutilized blue economy bioresource in India // Russian Journal of Marine Biology. 2021. Vol. 47. P. 489–497. DOI: 10.1134/S1063074021060067.

5. Meresse S., Fodil M., Fleury F., Chénais B. Fucoxanthin, a marine-derived carotenoid from brown seaweeds and microalgae: a promising bioactive compound for cancer therapy // International Journal of Molecular Sciences. 2020. Vol. 21, no. 23. P. 9273. DOI: 10.3390/ijms21239273.

6. Synytsya A., Kim W.-J., Kim S.-M., Pohl R., Synytsya A., Kvasnička F., et al. Structure and antitumour activity of fucoidan isolated from sporophyll of Korean brown seaweed *Undaria pinnatifida* // Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 81, no. 1. P. 41–48. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.01.052.

7. Lee J.-B., Takeshita A., Hayashi K., Hayashi T. Structures and antiviral activities of polysaccharides from *Sargassum trichophyllum* // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86, no. 2. P. 995–999. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.059.

8. Gager L., Connan S., Molla M., Couteau C., Arbona J.-F., Coiffard L., et al. Active phlorotannins from seven brown seaweeds commercially harvested in Brittany (France) detected by ^{1}H NMR and in vitro assays: temporal variation and potential valorization in cosmetic applications // Journal of Applied Phycology. 2020. Vol. 32. P. 2375–2386. DOI: 10.1007/s10811-019-02022-1.

9. Bogolitsyn K., Druzhinina A., Kaplitsin P., Ovchinnikov D., Parshina A. Kuznetsova M. Relationship between radical scavenging activity and polymolecular properties of brown algae polyphenols // Chemical Papers. 2019. Vol. 73. P. 2377–2385. DOI: 10.1007/s11696-019-00760-7.

10. Corsetto P.A., Montorfano G., Zava S., Colombo I., Ingadottir B., Jonsdottir R., et al. Characterization of antioxidant potential of seaweed extracts for enrichment of convenience food // Antioxidants. 2020. Vol. 9, no. 3. P. 249. DOI: 10.3390/antiox9030249.

11. D'Orazio N., Gemello E., Gammone M., de Girolamo M., Ficoneri C., Riccioni G. Fucoxantin: a treasure from the sea // Marine Drugs. 2012. Vol. 10, no. 12. P. 604–616. DOI: 10.3390/md10030604.

12. Fung A., Hamid N., Lu J. Fucoxanthin content and antioxidant properties of *Undaria pinnatifida* // Food Chemistry. 2013. Vol. 136, no. 2. P. 1055–1062. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.09.024.

13. Cong Q., Xiao F., Liao W., Dong Q., Ding K. Structure and biological activities of an alginate from *Sargassum fusiforme*, and its sulfated derivative // International Journal of Biological Macromolecules. 2014. Vol. 69. P. 252–259. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.05.056.

14. Ajisaka K., Yokoyama T., Matsuo K. Structural characteristics and antioxidant activities of fucoidans from five brown seaweeds // Journal of Applied Glycoscience. 2016. Vol. 63, no. 2. P. 31–37. DOI: 10.5458/jag.jag.JAG-2015_024.

15. Mak W., Hamid N., Liu T., Lu J., White W.L. Fucoidan from New Zealand *Undaria pinnatifida*: monthly variations and determination of antioxidant activities // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 95, no. 1. P. 606–614. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.047.

16. Wang J., Zhang Q., Zhang Z., Song H., Li P. Potential antioxidant and anticoagulant capacity of low molecular weight fucoidan fractions extracted from *Laminaria japonica* // International Journal of Biological Macromolecules. 2010. Vol. 46, no. 1. P. 6–12. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2009.10.015.

17. Jin W., Zhang W., Wang J., Ren S., Song N., Duan D., Zhang Q. Characterization of laminaran and a highly sulfated polysaccharide from *Sargassum fusiforme* // Carbohydrate Research. 2014. Vol. 385. P. 58–64. DOI: 10.1016/j.carres.2013.12.009.

18. Kadam S., O'Donnell C., Rai D., Hossain M., Burgess C., Walsh D., et al. Laminarin from Irish brown seaweeds *Ascophyllum nodosum* and *Laminaria hyperborea*: ultrasound assisted extraction, characterization and bioactivity // Marine Drugs. 2015. Vol. 13, no. 7. P. 4270–4280. DOI: 10.3390/md13074270.

19. Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Овчинников Д.В., Паршина А.Э., Шульгина Е.В., Турова П.Н. [и др.]. Полифенолы арктических бурых водорослей: выделение, полимолекулярный состав // Химия растительного сырья. 2019. N 4. С. 65–75. DOI: 10.14258/jcprm.2019045135. EDN: JVYVTN.

20. Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Каплицин П.А., Овчинников Д.В., Паршина А.Э., Шульгина Е.В. Взаимосвязь антиоксидантной активности и полимолекулярных свойств полифенолов арктических бурых водорослей // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения В.М. Резникова (г. Минск, 10–12 октября 2018 г.). Минск: Изд-во БГТУ, 2018. С. 257–262. EDN: VKCHWS.

21. Salehi B., Sharifi-Rad J., Seca A.M.L., Pinto D.C.G.A., Michalak I., Trincone A., et al. Current trends on seaweeds: looking at chemical composition, phytopharmacology, and cosmetic applications // Molecules. 2019. Vol. 24, no. 22. P. 4182. DOI: 10.3390/molecules24224182.

22. Пат. № 2676271, Российская Федерация, A61K 36/03, C08B 37/00, C08B 37/18. Способ комплексной переработки бурых водорослей / К.Г. Боголицын, П.А. Каплицин, А.С. Дружинина, Д.В. Овчинников, Е.В. Шульгина, А.Э. Паршина. Заявл. 14.03.2018; опубл. 27.12.2018. Бюл. № 36.

23. Пат. № 2741634, Российская Федерация, A23L 17/60. Способ получения биологически активного полифенольного комплекса из арктических бурых водорослей / К.Г. Боголицын, А.Э. Паршина, А.С. Дружинина, Д.В. Овчинников.Заявл. 24.07.2020; опубл. 28.01.2021. Бюл. № 36.

24. Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibáñez E. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications // Journal of Chromatography A. 2010. Vol. 1217, no. 16. P. 2495–2511. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019.

25. Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae: a review // Food Chemistry. 2006. Vol. 98, no. 1. P. 136–148 DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.058.

26. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Dobrodeeva L.K., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E., et al. Fatty acid composition and biological activity of supercritical extracts from arctic brown algae *Fucus vesiculosus* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11. P. 1144–1152. DOI: 10.1134/S1990793117070065.

27. Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Овчинников Д.В., Паршина А.Э. Сверхкритическая флюидная экстракция арктических бурых водорослей вида *Fucus vesiculosus* // Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации: тезисы докл. IX науч.-практ. конф. с междунар. уч. (г. Сочи, 9–14 октября 2017 г.). М.: Изд-во ЗАО «Шаг», 2017. С. 218–220. EDN: XPEWHR.

28. Каплицын П.А., Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Овчинников Д.В., Шульгина Е.В., Паршина А.Э. Комплексная схема выделения биологически активных веществ из арктических бурых водорослей с применением метода сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов: тезисы докл. VII Всерос. школы-конф. мол. уч. (г. Архангельск, 13–15 сентября 2016 г.). Архангельск: Белый ветер, 2016. С. 115–120. EDN: XSMGNR.

29. Суховеева М.В., Подкорытова А.В. Промысловые водоросли и травы морей Дальнего Востока: биология, распространение, запасы, технология переработки: монография. Владивосток: ТИНРО-центр, 2006. 243 с. EDN: QKYIZV.

30. Камнев А.Н. Структура и функции бурых водорослей: монография. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с. EDN: YZHLRR.

31. Britton G., Liaaen-Jensen S., Pfander H. Carotenoids. Vol. 1A. Isolation and analysis. Basel: Birkhäuser Verlag, 1995. 328 p.

32. Ozel[M.Z.], Gogus F., Yagci S., Hamilton J.F., Lewis A.C. Determination of volatile nitrosamines in various meat products using comprehensive gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detection // Food and Chemical Toxicology. 2010. Vol. 48, no. 11. P. 3268–3273. DOI: 10.1016/j.fct.2010.08.036.

33. Zabelina O.N., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Analysis of polychlorinated biphenyl mixtures by gas chromatography // Journal of Analytical Chemistry. 2010. Vol. 65. P. 1098–1108. DOI: 10.1134/S106193481011002X.

34. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity // *Songklanakarin Journal of Science and Technology. 2004.* Vol. *26*, no. *2*. P. *211*–219.

35. Smirnoff N., Cumbes Q.J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes // Phytochemistry. 1989. Vol. 28, no. 4. P. 1057–1060. DOI: 10.1016/0031-9422(89)80182-7.

36. Ruch R.J., Cheng S.-J., Klaunig J.E. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea // Carcinogenesis. 1989. Vol. 10, no. 6. P. 1003–1008. DOI: 10.1093/carcin/10.6.1003.

37. Patel D.S., Shah P.B., Managoli N.B. Evaluation of *in vitro* anti-oxidant and free radical scavenging activities of Withania somnifera and Aloe vera // Asian Journal of Pharmacy and Technology. 2012. Vol. 2, no. 4. P. 143–147.

38. Табакаева О.В., Табакаев А.В. Сверхкритический экстракт из бурой водоросли Японского моря *Undaria pinnatifida* как источник биологически активных веществ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 3. С. 416–424. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-3-416-424. EDN: JRWASG.

39. Papitha R., Selvaraj C.I., Palanichamy V., Arunachalam P., Roopan S.M. *In vitro* antioxidant and cytotoxic capacity of *Kappaphycus alvarezii* successive extracts // Current Science. 2020. Vol. 119, no. 5. P. 790–798. DOI: 10.18520/cs/v119/i5/790-798.

40. Sathya R., Kanaga N., Sankar P., Jeeva S. Antioxidant properties of phlorotannins from brown seaweed *Cystoseira trinodis* (Forsskål) C. Agardh // Arabian Journal of Chemistry. 2017. Vol. 10. P. S2608–S2614. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.039.

41. Wang L., Oh J.Y., Hwang J., Ko J.Y., Jeon Y.-J., Ryu B. *In vitro* and *in vivo* antioxidant activities of polysaccharides isolated from celluclast-assisted extract of an edible brown seaweed, *Sargassum fulvellum* // Antioxidants. 2019. Vol. 8, no. 10. P. 493. DOI: 10.3390/antiox8100493.

42. Gomez-Zavaglia A., Lage M.A.P., Jimenez-Lopez C., Mejuto J.C., Simal-Gandara J. The potential of seaweeds as a source of functional ingredients of prebiotic and antioxidant value // Antioxidants. 2019. Vol. 8, no. 9. P. 406. DOI: 10.3390/antiox8090406.

43. Valdés F.A., Lobos M.G., Díaz P., Sáez C.A. Metal assessment and cellular accumulation dynamics in the green macroalga *Ulva lactuca* // Journal of Applied Phycology. 2018. Vol. 30. P. 663–671. DOI: 10.1007/s10811-017-1244-x.

44. Saravana P.S., Getachew A.T., Cho Y.-J., Choi J.H., Park Y.B., Woo H.C., et al. Influence of co-solvents on fucoxanthin and phlorotannin recovery from brown seaweed using supercritical CO_2 // Journal of Supercritical Fluids. 2017. Vol. 120. P. 295–303. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.05.037.

45. Tabakaeva O.V., Tabakaev A.V. Carotenoid profile and antiradical properties of brown seaweed *Sargassum miyabei* extracts // Chemistry of Natural Compounds. 2019. Vol. 55. P. 364–366. DOI: 10.1007/s10600-019-02692-w.

46. Jridi M., Mezhoudi M., Abdelhedi O., Boughriba S., Elfalleh W., Souissi N., et al. Bioactive potential and structural characterization of sulfated polysaccharides from Bullet tuna (Auxis Rochei) by-products // Carbohydrate Polymers. 2018. Vol. 194. P. 319–327. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.038.

47. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. Biological activity of a polyphenolic complex of Arctic brown algae // Journal of Applied Phycology. 2019. Vol. 31. P. 3341–3348. DOI: 10.1007/s10811-019-01840-7.

48. Layana P., Martin Xavier K.A., Lekshmi S., Deshmukhe G., Nayak B.B., Balange A.K. Antioxidant and antimicrobial potential of hydroethanolic extracts of *Padina tetrastromatica* from North-west Coast of India // Fishery Technology. 2019. Vol. 56. P. 199–204.

REFERENCES

1. Lopez-Santamarina A., Cardelle-Cobas A., Mondragon A.C., Sinisterra-Loaiza L., Miranda J.M., Cepeda A. Evaluation of the potential prebiotic effect of *Himanthalia elongata*, an Atlantic brown seaweed, in an *in vitro* model of the human distal colon. *Food Research International*. 2022;156:111156. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111156.

2. Meng W., Mu T., Sun H., Garcia-Vaquero M. Evaluation of the chemical composition and nutritional potential of brown macroalgae commercialised in China. *Algal Research.* 2022;64:102683. DOI: 10.1016/j.algal.2022.102683.

3. Ghosh S., Sarkar T., Pati S., Kari Z.A., Edinur H.A., Chakraborty R. Novel bioactive compounds from marine sources as a tool for functional food development. *Frontiers in Marine Science*. 2022;9:835927. DOI: 10.3389/fmars.2022.832957.

4. Jagtap A.S., Manohar C.S., Ayyapankutty A.M., Meena S.N. Antioxidant and antiglycemic properties of macroalgae, an underutilized blue economy bioresource in India. *Russian Journal of Marine Biology*. 2021;47:489-497. DOI: 10.1134/S1063074021060067.

5. Meresse S., Fodil M., Fleury F., Chénais B. Fucoxanthin, a marine-derived carotenoid from brown seaweeds and microalgae: a promising bioactive compound for cancer therapy. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(23):9273. DOI: 10.3390/ijms21239273.

6. Synytsya A., Kim W.-J., Kim S.-M., Pohl R., Synytsya A., Kvasnička F., et al. Structure and antitumour activity of fucoidan isolated from sporophyll of Korean brown seaweed *Undaria pinnatifida. Carbohydrate Polymers*. 2010;81(1):41-48. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.01.052.

7. Lee J.-B., Takeshita A., Hayashi K., Hayashi T. Structures and antiviral activities of polysaccharides from *Sargassum trichophyllum. Carbohydrate Polymers*. 2011;86(2):995-999. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.059.

8. Gager L., Connan S., Molla M., Couteau C., Arbona J.-F., Coiffard L., et al. Active phlorotannins from seven brown seaweeds commercially harvested in Brittany (France) detected by ^{1}H NMR and in vitro assays: temporal variation and potential valorization in cosmetic applications. *Journal of Applied Phycology*. 2020;32:2375-2386. DOI: 10.1007/s10811-019-02022-1.

9. Bogolitsyn K., Druzhinina A., Kaplitsin P., Ovchinnikov D., Parshina A. Kuznetsova M. Relationship between radical scavenging activity and polymolecular properties of brown algae polyphenols. *Chemical Papers*. 2019;73:2377-2385. DOI: 10.1007/s11696-019-00760-7.

10. Corsetto P.A., Montorfano G., Zava S., Colombo I., Ingadottir B., Jonsdottir R., et al. Characterization of antioxidant potential of seaweed extracts for enrichment of convenience food. *Antioxidants*. 2020;9(3):249. DOI: 10.3390/antiox9030249.

11. D'Orazio N., Gemello E., Gammone M., de Girolamo M., Ficoneri C., Riccioni G. Fucoxantin: a treasure from the sea. *Marine Drugs*. 2012;10(12):604-616. DOI: 10.3390/md10030604.

12. Fung A., Hamid N., Lu J. Fucoxanthin content and antioxidant properties of *Undaria pinnatifida. Food Chemistry*. 2013;136(2):1055-1062. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.09.024.

13. Cong Q., Xiao F., Liao W., Dong Q., Ding K. Structure and biological activities of an alginate from *Sargassum fusiforme*, and its sulfated derivative. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014;69:252-259. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.05.056.

14. Ajisaka K., Yokoyama T., Matsuo K. Structural characteristics and antioxidant activities of fucoidans from five brown seaweeds. *Journal of Applied Glycoscience*. 2016;63(2):31-37. DOI: 10.5458/jag.jag.JAG-2015_024.

15. Mak W., Hamid N., Liu T., Lu J., White W.L. Fucoidan from New Zealand *Undaria pinnatifida*: monthly variations and determination of antioxidant activities. *Carbohydrate Polymers*. 2013;95(1):606-614. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.047.

16. Wang J., Zhang Q., Zhang Z., Song H., Li P. Potential antioxidant and anticoagulant capacity of low molecular weight fucoidan fractions extracted from *Laminaria japonica*. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2010;46(1):6-12. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2009.10.015.

17. Jin W., Zhang W., Wang J., Ren S., Song N., Duan D., Zhang Q. Characterization of laminaran and a highly sulfated polysaccharide from *Sargassum fusiforme*. *Carbohydrate Research*. 2014;385:58-64. DOI: 10.1016/j.carres.2013.12.009.

18. Kadam S., O'Donnell C., Rai D., Hossain M., Burgess C., Walsh D., et al. Laminarin from Irish brown seaweeds *Ascophyllum nodosum* and *Laminaria hyperborea*: ultrasound assisted extraction, characterization and bioactivity. *Marine Drugs*. 2015;13(7):4270-4280. DOI: 10.3390/md13074270.

19. Bogolitsin K.G., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E., Shulgina E.V., Turova P.N., et al. Polyphenols of arctic brown algae: extraction, polymolecular composition. *Chemistry of plant raw material*. 2019;4:65-75. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2019045135. EDN: JVYVTN.

20. Bogolitsyn K.G., Druzhinina A.S., Kaplitsin P.A., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E., Shul'gina E.V. Relationship between antioxidant activity and polymolecular properties of arctic brown algae polyphenol. In: *Khimiya i khimicheskaya tekhno-logiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., posvyashch. 100-letiyu so dnya rozhdeniya V.M. Reznikova = Chemistry and chemical technology for processing plant raw materials: Proc. of Int. Sci.-Tech. Conf. dedicated to 100th anniversary of V.M. Reznikov birth.* 10–12 October 2018, Minsk. Minsk: Belarusian State Technological University; 2018, p. 257-262. (In Russian). EDN: VKCHWS.

21. Salehi B., Sharifi-Rad J., Seca A.M.L., Pinto D.C.G.A., Michalak I., Trincone A., et al. Current trends on seaweeds: looking at chemical composition, phytopharmacology, and cosmetic applications. *Molecules*. 2019;24(22):4182. DOI: 10.3390/molecules24224182.

22. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Shulgina E.V., Parshina A.E. *Method of complex processing of brown algae*. Patent RF, no. 2676271; 2018. (In Russian).

23. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V. *Method for producing a biologically active polyphenol complex from arctic brown algae*. Patent RF, no. 2741634; 2021. (In Russian).

24. Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibáñez E. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(16):2495-2511. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019.

25. Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae: a review. *Food Chemistry*. 2006;98(1):136-148 DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.058.

26. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Dobrodeeva L.K., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E., et al. Fatty acid composition and biological activity of supercritical extracts from arctic brown algae *Fucus vesiculosus*. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2017;11:1144-1152. DOI: 10.1134/S1990793117070065.

27. Druzhinina A.S., Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E. Supercritical fluid extraction of arctic brown algae species *Fucus vesiculosus*. In: *Sverkhkriticheskie flyuidy (SKF): fundamental'nye osnovy, tekhnologii, innovatsii: tezisy dokl. IX nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uch. = Supercritical fluids (SCF): fundamentals, technologies, innovations: Proc. of 9th Sci.-Tech. Conf. with Int. Part*. 9–14 October 2017, Sochi. Moscow: Shag; 2017, p. 218-220. (In Russian). EDN: XPEWHR.

28. Kaplitsyn P.A., Bogolitsyn K.G., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Shul'gina E.V., Parshina A.E. Complex scheme for the isolation of biologically active substances from Arctic brown algae using supercritical fluid extraction. In: *Sverkhkriticheskie flyuidnye tekhnologii v reshenii ekologiche-skikh problem: sozdanie perspektivnykh materialov: tezisy dokl. VII Vseros. shkoly-konf. mol. uch. = Supercritical fluid technologies in solving environmental problems: creation of promising materials: Proc. of All-Russ. School-Conf. Of Yang Sci.* 13–15 September 2016, Arkhangelsk. Arkhangelsk: Belyi veter; 2016, p. 115-120. (In Russian). EDN: XSMGNR.

29. Sukhoveeva M.V., Podkorytova A.V. *Commercial algae and herbs of the seas of the Far East: biology, distribution, reserves, processing technology*. Vladivostok: TINRO-tsentr; 2006, 243 p. (In Russian). EDN: QKYIZV.

30. Kamnev A.N. *Structure and function of brown algae*. Moscow: Lomonosov Moscow State University; 1989, 200 p. (In Russian). EDN: YZHLRR.

31. Britton G., Liaaen-Jensen S., Pfander H. *Carotenoids. Vol. 1A. Isolation and analysis*. Basel: Birkhäuser Verlag; 1995, 328 p.

32. Ozel M.Z., Gogus F., Yagci S., Hamilton J.F., Lewis A.C. Determination of volatile nitrosamines in various meat products using comprehensive gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detection. *Food and Chemical Toxicology*. 2010;48(11):3268-3273. DOI: 10.1016/j.fct.2010.08.036.

33. Zabelina O.N., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Analysis of polychlorinated biphenyl mixtures by gas chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65:1098-1108. DOI: 10.1134/S106193481011002X.

34. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2004;26(2):211-219.

35. Smirnoff N., Cumbes Q.J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes. *Phytochemistry*. 1989;28(4):1057-1060. DOI: 10.1016/0031-9422(89)80182-7.

36. Ruch R.J., Cheng S.-J., Klaunig J.E. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. *Carcinogenesis*. 1989;10(6):1003-1008. DOI: 10.1093/carcin/10.6.1003.

37. Patel D.S., Shah P.B., Managoli N.B. Evaluation of *in vitro* anti-oxidant and free radical scavenging activities of Withania somnifera and Aloe vera. *Asian Journal of Pharmacy and Technology*. 2012;2(4):143-147.

38. Tabakaeva O.V., Tabakaev A.V. Supercritical extract from the Japanese sea brown algae *Undaria pinnatifida* as a source of bioactive compounds. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(3):416-424. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-3-416-424. EDN: JRWASG.

39. Papitha R., Selvaraj C.I., Palanichamy V., Arunachalam P., Roopan S.M. *In vitro* antioxidant and cytotoxic capacity of *Kappaphycus alvarezii* successive extracts. *Current Science*. 2020;119(5):790-798. DOI: 10.18520/cs/v119/i5/790-798.

40. Sathya R., Kanaga N., Sankar P., Jeeva S. Antioxidant properties of phlorotannins from brown seaweed *Cystoseira trinodis* (Forsskål) C. Agardh. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S2608-S2614. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.039.

41. Wang L., Oh J.Y., Hwang J., Ko J.Y., Jeon Y.-J., Ryu B. *In vitro* and *in vivo* antioxidant activities of polysaccharides isolated from celluclast-assisted extract of an edible brown seaweed, *Sargassum fulvellum*. *Antioxidants*. 2019;8(10):493. DOI: 10.3390/antiox8100493.

42. Gomez-Zavaglia A., Lage M.A.P., Jimenez-Lopez C., Mejuto J.C., Simal-Gandara J. The potential of seaweeds as a source of functional ingredients of prebiotic and antioxidant value. *Antioxidants*. 2019;8(9):406. DOI: 10.3390/antiox8090406.

43. Valdés F.A., Lobos M.G., Díaz P., Sáez C.A. Metal assessment and cellular accumulation dynamics in the green macroalga *Ulva lactuca*. *Journal of Applied Phycology*. 2018;30:663-671. DOI: 10.1007/s10811-017-1244-x.

44. Saravana P.S., Getachew A.T., Cho Y.-J., Choi J.H., Park Y.B., Woo H.C., et al. Influence of co-solvents on fucoxanthin and phlorotannin recovery from brown seaweed using supercritical CO_2. *Journal of Supercritical Fluids*. 2017;120:295-303. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.05.037.

45. Tabakaeva O.V., Tabakaev A.V. Carotenoid profile and antiradical properties of brown seaweed *Sargassum miyabei* extracts. *Chemistry of Natural Compounds*. 2019;55:364-366. DOI: 10.1007/s10600-019-02692-w.

46. Jridi M., Mezhoudi M., Abdelhedi O., Boughriba S., Elfalleh W., Souissi N., et al. Bioactive potential and structural characterization of sulfated polysaccharides from Bullet tuna (Auxis Rochei) by-products. *Carbohydrate Polymers*. 2018;194:319-327. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.038.

47. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. Biological activity of a polyphenolic complex of Arctic brown algae. *Journal of Applied Phycology*. 2019;31:3341-3348. DOI: 10.1007/s10811-019-01840-7.

48. Layana P., Martin Xavier K.A., Lekshmi S., Deshmukhe G., Nayak B.B., Balange A.K. Antioxidant and antimicrobial potential of hydroethanolic extracts of *Padina tetrastromatica* from North-west Coast of India. *Fishery Technology*. 2019;56:199-204.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Табакаева Оксана Вацлавовна,
д.т.н., доцент, профессор,
заведующий лабораторией,
Институт биотехнологий,
биоинженерии и пищевых систем,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация,
✉ yankovskaya68@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7068-911X

Табакаев Антон Вадимович,
к.т.н.,
доцент, научный сотрудник,
Институт биотехнологий,
биоинженерии и пищевых систем,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация,
научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт
эпидемиологии и микробиологии
им. Г.П. Сомова Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей
и благополучия человека,
690922, г. Владивосток, ул. Сельская, 10,
Российская Федерация,
tabakaev92@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-5658-5069

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oksana V. Tabakaeva,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Head of the Laboratory,
Institute of Biotechnology,
Bioengineering and Food Systems,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Village, Russkii Isl., Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
✉ yankovskaya68@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7068-911X

Anton V. Tabakaev,
Cand. Sci. (Engineering),
Associate Professor, Researcher,
Institute of Biotechnology,
Bioengineering and Food Systems,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Village, Russkii Isl., Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
Researcher,
Research Institute of Epidemiology
and Microbiology named after G.P. Somov
Federal Service for Supervision in the Field
of Protection of Consumer Rights
and Human Well-Being,
10, Selskaya St., Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
tabakaev92@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-5658-5069

Силантьев Владимир Евгеньевич,
к.х.н., директор Департамента
биомедицинской химии
Школы медицины и наук и жизни,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация,
silantev.ve@dvfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-0365-6342

Капуста Светлана Владимировна,
аспирант,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация,
kapusta.sv@dvfu.ru
https://orcid.org/0009-0005-8740-1249

Vladimir E. Silant'ev,
Cand. Sci. (Chemistry),
Director of the Department of Biomedical
Chemistry, School of Medicine
and Sciences and Life Sciences,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Village, Russkii Isl., Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
silantev.ve@dvfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-0365-6342

Svetlana V. Kapusta,
Postgraduate Student,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax, Russky Island, Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
kapusta.sv@dvfu.ru
https://orcid.org/0009-0005-8740-1249

Вклад авторов

О.В. Табакаева – постановка целей и задач исследования, получение и анализ результатов, написание текста рукописи.
А.В. Табакаев – получение и анализ результатов, написание текста рукописи.
В.Е. Силантьев – подбор методик анализа.
С.В. Капуста – работа с литературными источниками.

Contribution of the authors

Oksana V. Tabakaeva – research objectives setting, obtaining and analyzing the results, preparing the manuscript.
Anton V. Tabakaev – obtaining and analyzing the results, preparing the manuscript.
Vladimir E. Silant'ev – selection of analysis methods.
Svetlana V. Kapusta – literature sources revising.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.01.2024.
Одобрена после рецензирования 21.02.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 22.01.2024.
Approved after reviewing 21.02.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 66.086
EDN: YCIVAU
DOI: 10.21285/achb.909

Исследование продуктов термодеструкции верхового торфа микроволновым излучением

Т.О. Крапивницкая*,*✉, С.А. Ананичева*,**, А.Б. Алыева*, А.А. Вихарев*, Н.Ю. Песков*,**, А.Н. Денисенко*, М.Ю. Глявин*, С.В. Зеленцов*,**, Н.С. Шулаев****

**Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Российская Федерация*
***Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Российская Федерация*
****Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Российская Федерация*
*****Институт химических технологий и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета (филиал в г. Стерлитамаке), Стерлитамак, Российская Федерация*

Аннотация. *Запасы торфа представляют большой интерес в различных отраслях промышленности (энергетическая, топливная, химическая и др.). Для переработки подобных твердых углеродсодержащих ресурсов с последующим получением топлива и ценных продуктов стандартно используют пиролиз. В настоящее время одним из развивающихся экологически и энергетически выгодных способов осуществления деструкции углеродсодержащего сырья является пиролиз с воздействием электромагнитных волн на материал. Микроволновое излучение обеспечивает нагрев материала непосредственно в объеме, что позволяет значительно повысить равномерность нагрева в объеме облучаемого образца, обеспечить большую эффективность теплопередачи и избежать локального перегрева на поверхности реактора. Так, в ходе проведенного исследования разработана конструкция технологического комплекса для микроволновой обработки органических материалов. Описаны конструктивные элементы комплекса, представлена схема разделения продуктов пиролиза. На основе прототипа разработанного реактора проведены эксперименты по деструкции верхового сфагнового торфа Греко-Ушаковского месторождения в режиме мягкого пиролиза, инициированного сверхвысокочастотным излучением. Методом хромато-масс-спектрометрии проанализирован компонентный состав продуктов реакции, выполнено сравнение с результатами предшествующих экспериментов по «традиционному» термическому пиролизу. Более глубокая переработка торфа осуществляется в условиях мягкого сверхвысокочастотного пиролиза с высоким выходом полезных продуктов за счет более эффективной передачи тепла, равномерного нагрева материала и оптимальной скорости реакции. Показано, что разработанная технология позволяет получать сырье для широкого спектра высокотехнологичных промышленных производств. Обсуждаются перспективы промышленного использования предлагаемой сверхвысокочастотной технологии переработки торфа, в частности для производства эффективного гидрофобного сорбента.*

Ключевые слова: *переработка органического сырья, торф, микроволновый пиролиз, сорбенты*

Финансирование. *Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00763 «Разработка новых физико-химических технологий и СВЧ-комплексов для глубокой переработки целлюлозосодержащих материалов»).*

Для цитирования: Крапивницкая Т.О., Ананичева С.А., Алыева А.Б., Вихарев А.А., Песков Н.Ю., Денисенко А.Н. [и др.]. Исследование продуктов термодеструкции верхового торфа микроволновым излучением. С. 265–274. DOI: 10.21285/achb.909. EDN: YCIVAU.

© Крапивницкая Т.О., Ананичева С.А., Алыева А.Б., Вихарев А.А., Песков Н.Ю., Денисенко А.Н., Глявин М.Ю., Зеленцов С.В., Шулаев Н.С., 2024

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Study of products derived from the microwave-assisted thermal degradation of high-moor peat

Tatiana O. Krapivnitckaia*,***✉, Svetlana A. Ananicheva*,**, Alisa B. Alyeva*, Alexander A. Vikharev*, Nikolai Yu. Peskov*,**, Andrey N. Denisenko*, Mikhail Yu. Glyavin*, Sergey V. Zelentsov*,**, Nikolay S. Shulaev****

*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, Russian Federation
**Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation
***Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation
****Institute of Chemical Technologies and Engineering of Ufa State Petroleum Technical University (Sterlitamak Branch), Sterlitamak, Russian Federation

Abstract. *Peat reserves are of great interest for various industries (energy, fuel, chemical, etc.). It is common practice to use pyrolysis to process such solid carbon-containing resources with the subsequent yield of fuel and valuable products. One of the environmentally and energetically favorable ways to degrade carbon-containing feedstock that is currently under development is microwave-assisted pyrolysis. Microwave radiation provides volumetric heating of the material, which significantly increases heating uniformity across the volume of the irradiated sample, providing greater efficiency of heat transfer and avoiding local overheating on the reactor surface. In the conducted study, a system was designed for the microwave processing of organic materials. The structural elements of the system are described, and a schematic showing pyrolysis product separation is presented. A prototype of the developed reactor was used to conduct experiments on degrading high-moor sphagnum peat of the Greko-Ushakovskoe deposit under mild pyrolysis conditions induced by microwave radiation. The component composition of reaction products was analyzed via chromatography-mass spectrometry and compared with the results of previous experiments using conventional thermal pyrolysis. More advanced processing of peat is performed under the conditions of microwave-assisted mild pyrolysis with a high yield of valuable products due to a more efficient heat transfer, uniform heating of the material, and the optimal reaction rate. The developed technology is shown to produce raw materials for a wide range of high-tech industrial productions. The prospects for the industrial use of the proposed microwave-assisted peat processing technology are discussed, specifically for the production of efficient hydrophobic sorbent.*

Keywords: *organic feedstock processing, peat, microwave pyrolysis, sorbents*

Funding. *Russian Science Foundation supported the work (grant no. 23-19-00763).*

For citation: Krapivnitckaia T.O., Ananicheva S.A., Alyeva A.B., Vikharev A.A., Peskov N.Yu., Denisenko A.N., et al. Study of products derived from the microwave-assisted thermal degradation of high-moor peat. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):265-274. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.909. EDN: YCIVAU.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных природных сырьевых материалов, представляющих в настоящее время большой интерес для топливной промышленности, является торф [1]. Глобальные мировые ресурсы торфа оцениваются до 5×10^{11} т, а его ежегодный прирост в России составляет около $2{,}5\times10^{8}$ т [2–4]. Эффективная переработка подобных ценных природных биоресурсов может решить ряд экономических, экологических и ресурсосберегающих проблем, особенно в условиях сокращения и усложнения добычи нефти и других углеводородов.

Использование электромагнитного излучения различных диапазонов частот открывает огромное разнообразие возможностей в современных физико-химических исследованиях и расширяет спектр новых технологий [5–9]. Одним из перспективных приложений мощного микроволнового излучения является переработка природного сырья при его деструкции в процессе сверхвысокочастотного (СВЧ) пиролиза. В тепловых реакторах «традиционного» типа пиролиз органических материалов (в частности, торфа) инициируется в результате их нагрева в процессе теплопередачи (теплопроводности и/или конвекции) от стенок реакционной камеры (которая нагревается либо электронагревательным элементом (трубчатым электронагревателем), либо источником горения) [10–13]. Ввиду относительно низкой теплопроводности органических материалов данный процесс характеризуется неоднородностью температуры в объеме реактора. Это приводит к заметной разнице условий протекания реакции пиролиза и требует применения специальных мер (например, тщательного перемешивания) для предотвращения локального перегрева [14–16].

Пиролиз, возникающий в результате нагрева при электромагнитном воздействии, лишен указанных недостатков, присущих «традиционным» системам.

Основным преимуществом этого метода является объемный характер нагрева материала, возникающего при поглощении СВЧ-излучения. Это позволяет существенно увеличить эффективность теплопередачи, избежать локального перегрева топлива вблизи стенки и обеспечить равномерность распределения температуры в реакторе. Таким образом, более эффективный и быстрый нагрев приводит к снижению энергозатрат, увеличению глубины переработки и большей степени разложения сырья при уменьшении времени обработки.

Данная статья посвящена разработке реактора СВЧ-пиролиза, позволяющего осуществлять переработку среднего количества органических материалов (до 5 кг) с возможностью его дальнейшего масштабирования до промышленных объемов. На основе разработанного прототипа реактора проведено сравнение продуктов, полученных в результате СВЧ-пиролиза и «традиционного» термического пиролиза торфа, при котором нагрев стенки ректора осуществлялся трубчатым электронагревателем.

Следует также отметить, что большое число исследований по микроволновому пиролизу торфа посвящено получению только одного продукта (из газообразных, жидких или твердых фракций), что снижает производительность предлагаемых технологий. СВЧ-пиролиз позволяет получать широкий спектр продуктов переработки, которые можно использовать в качестве топлива, эффективного сорбента, катализатора, СВЧ-поглотителя, источника наночастиц и др. [17]. В этом аспекте в статье обсуждается разработка системы фракционирования, а также эффективность технологии получения горючих, жидких и твердых фракций и их компонентный анализ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема проектируемого комплекса для микроволнового пиролиза природного сырья приведена на рис. 1. К задачам этого комплекса относятся переработка органических материалов в различных режимах и получение газообразной и жидкой фракции, а также твердого углеродного остатка. Целью проводимых экспериментов является изучение особенностей СВЧ-пиролиза торфа и анализ продуктов его переработки.

Спроектированный комплекс позволяет работать в различных режимах, включая высокотемпературный пиролиз (до 1000 °С), в условиях как избыточного, так и пониженного давления в реакторе в зависимости от характеристик перерабатываемого сырья и используемых технологий [18]. В данной серии экспериментов был исследован режим так называемого мягкого пиролиза (термолиза), который реализовывался при температурах ~250–300 °С и пониженном давлении около 0,1 атм. Указанный режим представляется оптимальным, поскольку позволяет обеспечить деструкцию торфа и его глубокую переработку с относительно высокой энергоэффективностью.

Работа комплекса осуществляется следующим образом. Органическое сырье (торф) помещается в теплоизолированную рабочую камеру микроволнового реактора через систему загрузки сырья. После завершения загрузки система управления комплексом активирует систему откачки продуктов реакции, которая удаляет воздух (уменьшая количество кислорода) и избыточную влагу с помощью форвакуумного насоса. Использование системы предварительной откачки позволяет сократить затраты энергии и времени на сушку сырья. Далее давление контролируется и стабилизируется с помощью системы контроля параметров. Для откачки системы, а также длительной непрерывной работы СВЧ-реактора в условиях повышенного загрязнения пиролизным газом в наших экспериментах использовался одноступенчатый водокольцевой форвакуумный насос Pompetravaini TRMB 25-30 GH (Pompetravaini, Италия).

После стабилизации давления система контроля параметров включает управляемый блок высоковольтного питания и приводит в действие один или несколько источников микроволнового излучения (в зависимости от их мощности и количества перерабатываемого топлива). В реакторах, ориентированных на среднюю массу перерабатываемого сырья (до 5 кг), в качестве источников могут использоваться промышленные магне-

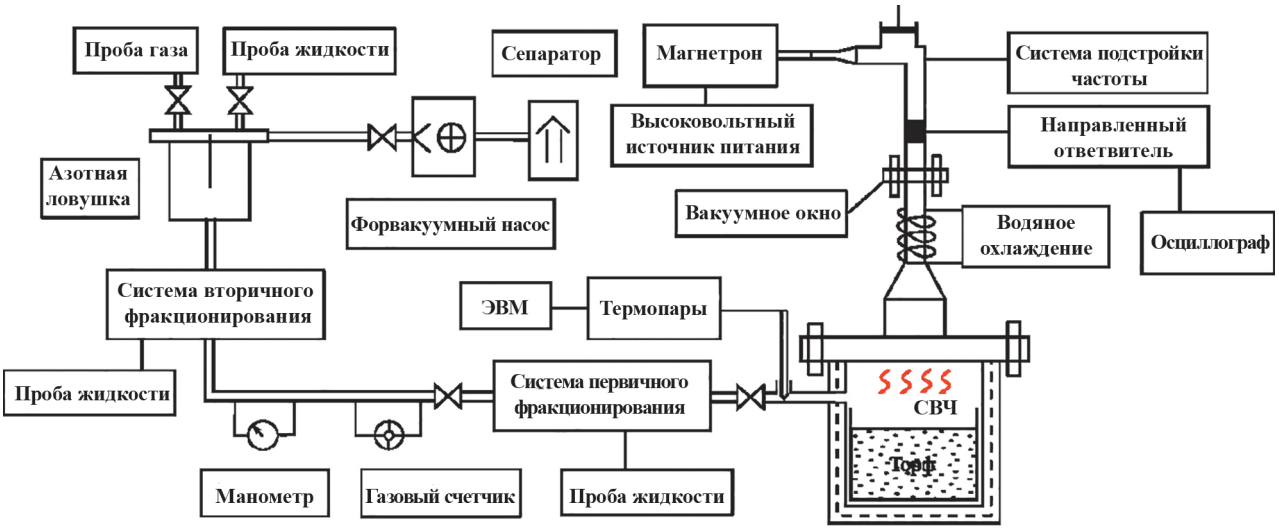


Рис. 1. Принципиальная схема проектируемого комплекса для микроволнового пиролиза природного сырья

Fig. 1. Scheme of the designed complex for microwave pyrolysis of natural raw materials

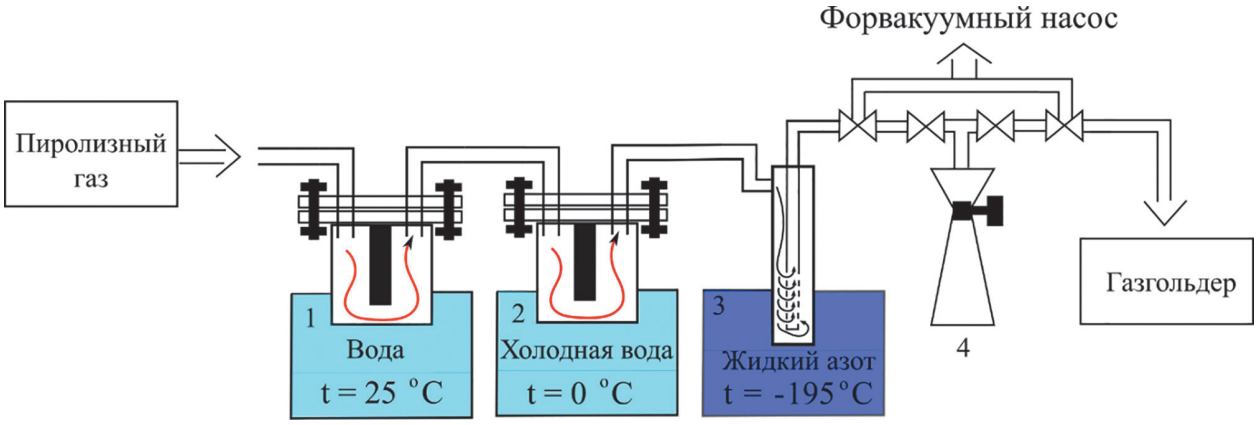


Рис. 2. Схема фракционирования и отбора проб

Fig. 2. Scheme of fractionation and sampling

троны киловаттного уровня мощности. В описанной далее серии экспериментов использовался магнетрон Samsung OM75S-21 2,465 ГГц / 0,9 кВт (Samsung, Китай). Волноводная линия передачи микроволнового излучения оснащена радиопрозрачными барьерными окнами, что позволяет эксплуатировать рабочую камеру при давлении ниже атмосферного, а также эффективно откачивать газообразные и конденсирующиеся жидкие (при стандартных условиях) продукты пиролиза.

При достижении необходимой для инициирования реакции мягкого пиролиза температуры начинается выделение летучих продуктов реакции. Газообразные фракции откачиваются из объема реактора и осаждаются в первичной (1) и вторичной (2) системах фракционирования, а также в поглотителе Рихтера (рис. 2). Системы первичного и вторичного фракционирования представляют собой склянку Тищенко с водой в качестве охлаждающей жидкости. В первом отстойнике осаждаются более тяжелые смолистые фракции, во втором – более летучие соединения. Оставшийся неконденсированный пиролизный газ собирается отдельно в газовый баллон с помощью дополнительного откачного насоса. Во время процесса пиролиза система откачки продуктов реакции (4) позволяет отбирать пробы для контроля качества продуктов реакции и изменять параметры нагрева (при необходимости).

После завершения пиролиза теплоизолированная рабочая камера микроволнового реактора охлаждается в течение некоторого времени, затем давление выравнивается с атмосферным. Углеродсодержащий остаток выгружается через систему выгрузки твердых остатков с помощью скребкового механизма.

Калибровка системы регулировки проводилась в предварительных экспериментах на различных стадиях процесса микроволнового пиролиза в соответствии с изменениями характеристик поглощения сырья. Разработанная система подстройки позволяет минимизировать отражения СВЧ-мощности от реактора при изменении параметров среды в процессе ее нагрева и в результате обеспечить длительную безаварийную работу источников микроволнового излучения.

Следует отметить, что важной особенностью разработанного микроволнового комплекса является возможность его масштабирования для переработки большей массы органических материалов (например, путем пакетирования). В то же время увеличение объема реактора требует увеличения либо мощности, либо количества используемых СВЧ-источников (либо того и другого). Для обеспечения эффективной передачи энергии в топливо в каждом случае необходима дополнительная оптимизация геометрии реактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На базе прототипа разработанного комплекса были проведены эксперименты по микроволновому пиролизу торфа. Был исследован верховой сфагновый торф Греко-Ушаковского месторождения. Эксперименты проводились в режиме мягкого пиролиза (термолиза). При СВЧ-воздействии нагрев осуществлялся в течение 10 мин до температуры около 250 °C, далее данная температура поддерживалась системой контроля параметров путем регулировки мощности источника. Полное время переработки 1 кг торфа составляло около 60 мин. В результате экспериментов по СВЧ-пиролизу наблюдался выход газообразной, смолистой, жидкообразной и твердой фракций в соотношениях около 18, 9,5, 15,5 и 57% соответственно.

Методом хромато-масс-спектрометрии был изучен состав газообразных и жидких продуктов пиролиза торфа, инициированного СВЧ-излучением. Результаты проведенного анализа представлены на рис. 3 (гистограммы синего цвета), показаны основные классы органических соединений и их процентное содержание в продуктах реакции без учета содержания неорганических газов, воды и примесей меньше 0,5 масс.%. Согласно данным измерений методом хромато-масс-спектрометрии, газообразные продукты состоят из непредельных, предельных углеводородов, гетероциклических соединений (см. рис. 3, *а*). В состав жидких продуктов при СВЧ-переработке торфа преимущественно входят гетероциклические, карбонильные, карбоксильные соединения, спирты, а также фенолы. Основные алифатические газы образуются в результате пиролиза гемицеллюлозы и целлюлозы, а ароматические углеводороды – в результате пиролиза лигнина [19, 20].

Для исходного верхового сфагнового торфа Греко-Ушаковского месторождения и полученного в результате СВЧ-пиролиза твердого остатка была определена энергетическая ценность согласно ГОСТ 147-2013[1]. Верховой

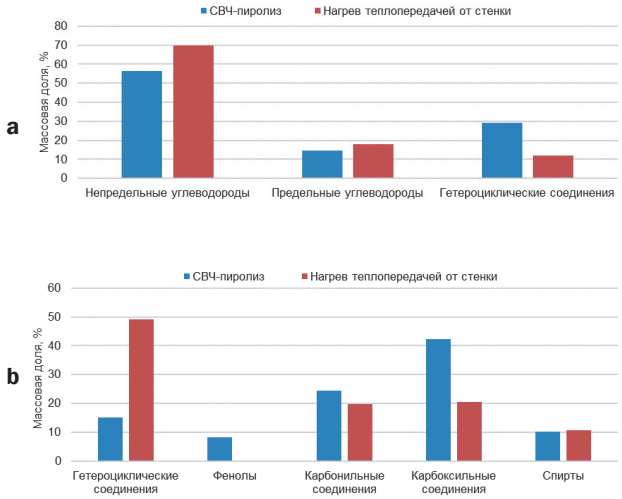


Рис. 3. Сравнительный анализ составов газовой фазы (a) и жидкой фракции (b) продуктов сверхвысокочастотного пиролиза торфа и пиролиза при его нагреве теплопередачей от стенки

Fig. 3. Gas phase (a) and liquid fraction (b) composition of the products of peat microwave pyrolysis and heating by heat transfer from the wall

торф, в отличие от углеродистого остатка, характеризуется более низким значением теплоты сгорания, которая составляет 1987 ккал/кг в сравнении с 6592 ккал/кг.

Одной из основных целей проводимых исследований является изучение особенностей реакции СВЧ-пиролиза в сравнении с его «традиционным» термическим аналогом. В данном аспекте важным является сопоставление продуктов реакции, полученных при различных механизмах нагрева материала. Модельные эксперименты по термическому пиролизу проводились в лабораторном реакторе, нагрев торфа осуществлялся трубчатым электронагревателем через стенки камеры [21]. Как уже обсуждалось выше, механизм нагрева путем теплопередачи/теплопроводности является менее эффективным, поэтому в сравнительных экспериментах в данной схеме пиролиза полное время переработки в том же диапазоне температур доходило до 90 мин.

Результаты экспериментов по термическому пиролизу также приведены на рис. 3 (гистограммы красного цвета). Проведенный анализ продуктов реакции показывает, что процентное содержание непредельных углеводородов, преобладающих в составе пиролизного газа, который получен в результате СВЧ-переработки, ниже по сравнению с нагревом теплопередачей от стенки реактора (разница составляет 13%). Значительное количество предельных углеводородов (~18% масс.) входит в состав газовой фазы, образующейся при тепловом нагреве трубчатым электронагревателем. В то же время в жидких продуктах реакции в случае микроволновой переработки происходит увеличение содержания карбоксильных соединений и уменьшение ароматических углеводородов.

Результаты проведенных экспериментов хорошо согласуются с предшествующими исследованиями и демонстрируют глубокую переработку торфа в условиях мягкого СВЧ-пиролиза с высоким выходом полезных продуктов за счет более эффективной передачи тепла, равномерного нагрева материала и оптимальной скорости реакции. Важно отметить, что указанный режим глубокой переработки был получен при повышенном объеме загрузки обрабатываемого материала с сохранением процентного выхода смолистых и газообразных фракций.

В ходе экспериментов было продемонстрировано высокое удельное газовыделение во время реакции пиролиза при СВЧ-воздействии. Полученный пиролизный газ, содержащий метан, может быть в дальнейшем использован для выработки тепловой энергии (с последующим преобразованием в электрическую), а также в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. В результате энергетическая эффективность пиролиза может быть значительно повышена за счет использования энергии, полученной при сжигании выделяющихся газов. Можно отметить, что достаточно интенсивное высокотемпературное горение наблюдалось при тестовом поджигании газа на выходе из газгольдерной системы реактора. Кроме того, пиролизный газ может быть использован в качестве исходного материала для цепочки последовательных технологических процессов получения насыщенных ациклических углеводородов, синтетических полимеров, а также в качестве источника водорода [22].

Торфяная смола, полученная в результате пиролиза, представляет собой сложную смесь химических соединений, включая одноатомные и многоатомные фенолы и сложные эфиры фенолов, воски и парафины, жирные кислоты, спирты и масла, альдегиды и кетоны [23].

Углеродный остаток (полукокс) с содержанием чистого углерода до 80% представляет интерес для различных областей производства, включая изготовление электродов для алюминиевой промышленности, новых аллотропных модификаций углерода (нанотрубки, фуллерены), углеродного волокна и др. [24]. Кроме того, данная технология переработки торфа также может быть использована для производства гидрофобного торфяно-минерального сорбента, который эффективно используется для сорбции разливов нефти при ликвидации последствий техногенных аварий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан энергоэффективный комплекс для низкотемпературного (мягкого) микроволнового пиролиза органических материалов в условиях пониженного давления. Конструкция комплекса обеспечивает равномерный нагрев сырья, сокращает время процесса переработки и увеличивает выход твердого продукта.

Разработанный комплекс способен обеспечить глубокую переработку органических топлив (в частности, торфа) в нефтепоглощающие сорбенты и другие жидкие и газообразные продукты, востребованные в промыш-

[1] ГОСТ 147-2013. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низ-шей теплоты сгорания // Консорциум «Кодекс». Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200107606?ysclid=lv3dl3v2v956320346 (дата обращения: 05.10.2023)

ленности. Разработанная технология позволяет получать сырье для широкого спектра высокотехнологичных промышленных производств.

Предлагаемая конструкция реактора позволяет проводить лабораторные исследования широкого спектра органических материалов, а при увеличении мощности и соответствующем «масштабировании» может быть использована в нефтехимии, теплоэнергетике, сельском хозяйстве и других отраслях промышленности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hakizimana J.D.K., Kim H.-T. Peat briquette as an alternative to cooking fuel: a techno-economic viability assessment in Rwanda // Energy. 2016. Vol. 102. P. 453–464. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.073.

2. Arpia A.A., Chen W.-H., Lam S.S., Rousset P., de Luna M.D.G. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: a comprehensive review // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 403. P. 126233. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126233.

3. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 39. P. 555–574. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.073.

4. Demirbas A., Arin G. An overview of biomass pyrolysis // Energy Sources. 2002. Vol. 24, no. 5. P. 471–482. DOI: 10.1080/00908310252889979.

5. Бердоносов С.С. Микроволновая химия // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. N 1. С. 32–38.

6. Кузнецов Д.В., Раев В.А., Куранов Г.Л., Арапов О.В., Костиков Р.Р. Применение микроволнового излучения в синтезе органических соединений // Журнал общей химии. 2005. Т. 41. N 12. С. 1757–1787. EDN: OYQPTV.

7. Mgbemena C.O., Li D., Lin M.-F., Liddel P.D., Katnam K.B., Thakur V.K., et al. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: a review of scientific challenges // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 115. P. 88–103. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.09.012.

8. Морозов О.Г., Самигуллин Р.Р., Насыбуллин А. Р. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. N 4-3. С. 580–582. EDN: NXJUTZ.

9. Foong S.Y., Liew R.K., Yang Y., Cheng Y.W., Yek P.N.Y., Wan Mahari W.A., et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 389. P. 124401. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124401.

10. Patel A., Agrawal B., Rawal B.R. Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2020. Vol. 42, no. 13. P. 1649–1661. DOI: 10.1080/15567036.2019.1604875.

11. Fernandez A., Palacios C., Echegaray M., Mazza G., Rodriguez R. Pyrolysis and combustion of regional agro-industrial wastes: thermal behavior and kinetic parameters comparison // Combustion Science and Technology. 2018. Vol. 190, no. 1. P. 114–135. DOI: 10.1080/00102202.2017.1377701.

12. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues // Fuel. 2014. Vol. 115. P. 644–651. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.086.

13. Karimi M., Aminzadehsarikhanbeglou E., Vaferi B. Robust intelligent topology for estimation of heat capacity of biochar pyrolysis residues // Measurement. 2021. Vol. 183. P. 109857. DOI: 10.1016/j.measurement.2021.109857.

14. Li F., Feng J., Zhang H., Li W.-Y. Particle-scale heat and mass transfer processes during the pyrolysis of millimeter-sized lignite particles with solid heat carriers // Applied Thermal Engineering. 2023. Vol. 219. P. 119372. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.119372.

15. Sharifzadeh M., Sadeqzadeh M., Guo M., Borhani T.N., Murthy Konda N.V.S.N., Garcia M.C., et al. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions // Progress in Energy and Combustion Science. 2019. Vol. 71. P. 1–80. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.10.006.

16. Papari S., Hawboldt K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: focus on kinetic models // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 52. P. 1580–1595. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.191.

17. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 57. P. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.

18. Пат. № 2737007, Российская Федерация, H05B 6/64. Комплекс для микроволнового пиролиза органических материалов / Н.Ю. Песков, Т.О. Крапивницкая, Д.И. Соболев, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко. Заявл. 29.06.2020; опубл. 24.11.2020. Бюл. № 33.

19. Исламова С.И., Тимофеева С.С., Хаматгалимов А.Р., Ермолаев Д.В. Кинетический анализ термического разложения низинного и верхового торфа // Химия твердого топлива. 2020. № 3. С. 32–41. DOI: 10.31857/S0023117720030044. EDN: UASEBA.

21. Крапивницкая Т.О., Ананичева С.А., Алыева А.Б., Вихарев А.А., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н. [и др.]. Сравнительные эксперименты по микроволновой и термической деструкции торфа в лабораторных установках с малым объемом загрузки // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2023. Т. 1. С. 565–568. EDN: ZYESIH.

22. Bogdashov A.A., Denisenko A.N., Glyavin M.Yu., Krapivnitskaia T.O., Peskov N.Yu., et al. Experimental study of the dynamics of microwave pyrolysis of peat // ITM Web of Conferences. 2019. Vol. 30. P. 12006. DOI: 10.1051/itmconf/20193012006.

23. Krapivnitskaia T.O., Bogdashov A.A., Denisenko A.N., Glyavin M.Yu., Kalynov Yu.K., Kuzikov S.V., et al. High-temperature microwave pyrolysis of peat as a method to obtaining liquid and gaseous fuels // EPJ Web of Conferences. 2017. Vol. 149. P. 02023. DOI: 10.1051/epjconf/201714902023.

24. Zhang J., Tahmasebi A., Omoriyekomwan J.E., Yu J. Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst // Diamond and Related Materials. 2019. Vol. 91. P. 98–106. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.11.012.

REFERENCES

1. Hakizimana J.D.K., Kim H.-T. Peat briquette as an alternative to cooking fuel: a techno-economic viability assessment in Rwanda. *Energy*. 2016;102:453-464. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.073.

2. Arpia A.A., Chen W.-H., Lam S.S., Rousset P., de Luna M.D.G. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: a comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2021;403:126233. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126233.

3. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;39:555-574. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.073.

4. Demirbas A., Arin G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*. 2002;24(5):471-482. DOI: 10.1080/00908310252889979.

5. Berdonosov S.S. Microwave chemistry. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 2001;7(1):32-38. (In Russian).

6. Kuznetsov D.V., Raev V.A., Kuranov G.L., Arapov O.V., Kostikov R.R. Microwave radiation appliance for synthesis of organic substances. *Zhurnal obshchei khimii*. 2005;41(12):1757-1787. (In Russian). EDN: OYQPTV.

7. Mgbemena C.O., Li D., Lin M.-F., Liddel P.D., Katnam K.B., Thakur V.K., et al. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: a review of scientific challenges. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018;115:88-103. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.09.012.

8. Morozov O.G., Samigullin R.R., Nasybullin A.R. Microwave technologies in processes of processing and recycling household polymeric waste. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2010;12(4-3):580-582. (In Russian). EDN: NXJUTZ.

9. Foong S.Y., Liew R.K., Yang Y., Cheng Y.W., Yek P.N.Y., Wan Mahari W.A., et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. *Chemical Engineering Journal*. 2020;389:124401. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124401.

10. Patel A., Agrawal B., Rawal B.R. Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2020;42(13):1649-1661. DOI: 10.1080/15567036.2019.1604875.

11. Fernandez A., Palacios C., Echegaray M., Mazza G., Rodriguez R. Pyrolysis and combustion of regional agro-industrial wastes: thermal behavior and kinetic parameters comparison. *Combustion Science and Technology*. 2018;190(1):114-135. DOI: 10.1080/00102202.2017.1377701.

12. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. *Fuel*. 2014;115:644-651. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.086.

13. Karimi M., Aminzadehsarikhanbeglou E., Vaferi B. Robust intelligent topology for estimation of heat capacity of biochar pyrolysis residues. *Measurement*. 2021;183:109857. DOI: 10.1016/j.measurement.2021.109857.

14. Li F., Feng J., Zhang H., Li W.-Y. Particle-scale heat and mass transfer processes during the pyrolysis of millimeter-sized lignite particles with solid heat carriers. *Applied Thermal Engineering*. 2023;219:119372. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.119372.

15. Sharifzadeh M., Sadeqzadeh M., Guo M., Borhani T.N., Murthy Konda N.V.S.N., Garcia M.C., et al. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2019;71:1-80. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.10.006.

16. Papari S., Hawboldt K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;52:1580-1595. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.191.

17. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;57:1126-1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.

18. Peskov N.Yu., Peskov N.Yu., Krapivnitskaya T.O., Sobolev D.I., Glyavin M.Yu., Denisenko A.N. *Complex for microwave pyrolysis of organic materials*. Patent RF, no. 2737007; 2020. (In Russian).

19. Islamova S.I., Timofeeva S.S., Khamatgalimov A.R., Ermolaev D.V. Kinetic analysis of the thermal decomposition of lowland and high-moor peats. *Khimiya tverdogo topliva*. 2020;3:32-41. (In Russian). DOI: 10.31857/S0023117720030044. EDN: UASEBA.

21. Krapivnitskaya T.O., Ananicheva S.A., Alyeva A.B., Vikharev A.A., Glyavin M.Yu., Denisenko A.N., et al. Comparative experiments on microwave and thermal destruction of peat in laboratory installations with a small loading volume. *Elektronika i mikroelektronika SVCh*. 2023;1:565-568. (In Russian). EDN: UASEBA.

22. Bogdashov A.A., Denisenko A.N., Glyavin M.Yu., Krapivnitskaia T.O., Peskov N.Yu., et al. Experimental study of the dynamics of microwave pyrolysis of peat. *ITM Web of Conferences*. 2019;30:12006. DOI: 10.1051/itmconf/20193012006.

23. Krapivnitskaia T.O., Bogdashov A.A., Denisenko A.N., Glyavin M.Yu., Kalynov Yu.K., Kuzikov S.V., et al. High-temperature microwave pyrolysis of peat as a method to obtaining liquid and gaseous fuels. *EPJ Web of Conferences*. 2017;149:02023. DOI: 10.1051/epjconf/201714902023.

24. Zhang J., Tahmasebi A., Omoriyekomwan J.E., Yu J. Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst. *Diamond and Related Materials*. 2019;91:98-106. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.11.012.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Крапивницкая Татьяна Олеговна,
ведущий инженер,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
аспирант,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
Российская Федерация,
✉ kto@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-4020-7482

Ананичева Светлана Андреевна,
младший научный сотрудник,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
аспирант,
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
bulanova@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-4008-3328

Алыева Алиса Биняминовна,
к.х.н., научный сотрудник,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
a.alyeva@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0003-3749-7738

Вихарев Александр Анатольевич,
к.ф.-м.н., заместитель заведующего
отделом по научной работе,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
alvikharev@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-2647-842X

Песков Николай Юрьевич,
д.ф.-м.н., профессор РАН,
заведующий лабораторией,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
доцент,
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
peskov@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0003-4220-6608

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatiana O. Krapivnitckaia,
Leading Engineer,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
Postgraduate Student,
Ufa State Petroleum Technical University,
1, Kosmonavtov St., Ufa, 450064,
Russian Federation,
✉ kto@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-4020-7482

Svetlana A. Ananicheva,
Junior Researcher,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
Postgraduate Student,
Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod,
23, Gagarin Ave., Nizhniy Novgorod, 603022,
Russian Federation,
bulanova@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-4008-3328

Alisa B. Alyeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
a.alyeva@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0003-3749-7738

Alexander A. Vikharev,
Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Deputy Head of the Department for Scientific Work,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
alvikharev@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-2647-842X

Nikolai Yu. Peskov,
Dr. Sci. (Physics and Mathematics),
Professor of Russian Academy of Sciences,
Head of Laboratory,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
Associate Professor,
Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod,
23, Gagarin Ave., Nizhniy Novgorod, 603022,
Russian Federation,
peskov@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0003-4220-6608

Денисенко Андрей Николаевич,
ведущий конструктор,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
androu@ipfran.ru
https://orcid.org/0009-0002-2765-252X

Глявин Михаил Юрьевич,
д.ф.-м.н., заместитель директора учреждения
по научной работе, заведующий отделом,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
glyavin@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-7896-9212

Зеленцов Сергей Васильевич,
д.х.н.,
старший научный сотрудник,
Институт прикладной физики РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
профессор,
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
zelentsov@chem.unn.ru
https://orcid.org/0000-0002-1534-5306

Шулаев Николай Сергеевич,
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Институт химических технологий и инжиниринга
Уфимского государственного нефтяного
технического университета
(филиал в г. Стерлитамаке),
453118, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2,
Российская Федерация,
nshulaev@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0002-3595-6948

Andrey N. Denisenko,
Leading Designer,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
androu@ipfran.ru
https://orcid.org/0009-0002-2765-252X

Mikhail Yu. Glyavin,
Dr. Sci. (Physics and Mathematics),
Deputy Director for Scientific Efforts,
Head of the Department,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
glyavin@ipfran.ru
https://orcid.org/0000-0002-7896-9212

Sergei V. Zelentsov,
Dr. Sci. (Chemistry),
Senior Researcher,
Institute of Applied Physics RAS,
46, Ulyanov St., Nizhniy Novgorod, 603950,
Russian Federation,
Professor,
Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod,
23, Gagarin Ave., Nizhniy Novgorod, 603022,
Russian Federation,
zelentsov@chem.unn.ru
https://orcid.org/0000-0002-1534-5306

Nikolai S. Shulaev,
Dr. Sci. (Engineering.), Professor,
Head of the Department,
Institute of Chemical Technologies and Engineering
of Ufa State Petroleum Technical University
(Sterlitamak Branch),
2, Oktyabrya Ave., Sterlitamak, 453118,
Russian Federation,
nshulaev@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0002-3595-6948

Вклад авторов

Т.О. Крапивницкая – проведение экспериментов.
С.А. Ананичева – проведение анализов.
А.Б. Алыева – подготовка публикации.
А.А. Вихарев – обработка полученных данных.
Н.Ю. Песков – разработка концепции исследования.
А.Н. Денисенко – проведение экспериментов.
М.Ю. Глявин – разработка концепции исследования.
С.В. Зеленцов – развитие методологии.
Н.С. Шулаев – обсуждение результатов.

Contribution of the authors

Tatiana O. Krapivnitckaia – conducting experiments.
Svetlana A. Ananicheva – conducting analyses.
Alisa B. Alyeva – preparing the manuscript.
Alexander A. Vikharev – data processing.
Nikolai Yu. Peskov – research concept development.
Andrey N. Denisenko – conducting experiments.
Mikhail Yu. Glyavin – research concept development.
Sergey V. Zelentsov – methodology development.
Nikolay S. Shulaev – results discussion.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 13.10.2023.
Одобрена после рецензирования 01.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 13.10.2023.
Approved after reviewing 01.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 66.067.8.081.3+66.011
EDN: JNCAFG
DOI: 10.21285/achb.923

Закономерности сорбции катионов ртути лигниносерным сорбентом

В.С. Асламова*✉, Е.А. Головкова, Е.А. Шнейгельбергер***, А.А. Асламов****

**Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, Российская Федерация*
***Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Российская Федерация*
****ООО «Сибирский стандарт-экология», Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. *Неблагоприятная экологическая обстановка в городе Усолье-Сибирском Иркутской области обуславливает актуальность исследования и применения нового лигниносерного сорбента для очистки грунтовых вод от соединений ртути. Сорбент синтезирован на основе отходов производства эпихлоргидрина (1,2,3-трихлорпропана), серы и лигнина. В инфракрасном спектре использованного сорбента идентифицируется связь S–S в области 445–465 см$^{-1}$. Наблюдается интенсивное поглощение ионов Hg^{2+} в области 2800–2950 см$^{-1}$ (валентные колебания связей C–H в группах CH и CH_2) и 1460 см$^{-1}$ (деформационные колебания в группе CH_2). Поглощение ионов Hg^{2+} фрагментами лигнина сопровождается изменением полосы колебаний связей S–S, которая расщепляется на две полосы с более высокими частотами, чем полоса ν_{S-S} в исходном сорбенте. Оптимальное содержание серы, обеспечивающее максимальную сорбционную активность сорбента, составляет 53,25%. Изотермы сорбции ртути при 20 и 60 °C описываются параболическими зависимостями с коэффициентами детерминации 98,9 и 98,6% соответственно. Кинетическая кривая при 20 °C аппроксимируется гиперболой, при 40 °C – кубическим полиномом с коэффициентами детерминации 97,9 и 96,2% соответственно. Определены порядок (при 20 °C – первый, при 40 °C – второй) и константа скорости реакции (при 20 °C – 0,0876 мин$^{-1}$, при 40 °C – 0,00014 мин$^{-1}$). Отмечено, что скорость сорбции Hg^{2+} при температуре 20 °C существенно выше, а время сорбции меньше, чем при температуре 40 °C, поэтому сорбцию ртути предлагаемым сорбентом следует проводить при 20 °C, что позволит снизить энергозатраты.*

Ключевые слова: *сорбция, лигниносерный сорбент, ртуть, регрессионная модель*

Для цитирования: Асламова В.С., Головкова Е.А., Шнейгельбергер Е.А., Асламов А.А. Закономерности сорбции катионов ртути лигниносерным сорбентом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 275–284. DOI: 10.21285/achb.923 EDN: JNCAFG.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Regularities in mercury cation sorption by a lignin-based sulfur-containing sorbent

Vera S. Aslamova*✉, Elena A. Golovkova, Evgenia A. Shneygelberger***, Alexander A. Aslamov****

**Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russian Federation*
***Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation*
****LLC "Siberian Standard-Ecology", Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. *The unfavorable environmental situation in the town of Usolye-Sibirskoye (Irkutsk Oblast, Russia) determines the relevance of investigating and applying a new lignin-based sulfur-containing sorbent for purification of groundwater from mercury compounds. The sorbent was synthesized on the basis of waste products of epichlorohydrin*

© Асламова В.С., Головкова Е.А., Шнейгельбергер Е.А., Асламов А.А., 2024

(1,2,3-trichloropropane), sulfur, and lignin. The IR spectrum of the sorbent under study showed the presence of an S–S bond in the region of 445–465 cm^{-1}. Intensive absorption of Hg^{2+} ions in the regions of 2800–2950 cm^{-1} (valence vibrations of C–H bonds in CH and CH_2 groups) and 1460 cm^{-1} (deformation vibrations in CH_2 group) was observed. Absorption of Hg^{2+} ions by lignin fragments was accompanied by a change in the vibration band of S–S bonds, which splits into two bands of higher frequencies than the ν_{S-S} band in the original sorbent. The optimum sulfur content, which ensures the maximum sorption activity of the sorbent, was found to be 53.25%. The mercury sorption isotherms at 20 and 60 °C are described by parabolic dependencies with determination coefficients of 98.9 and 98.6%, respectively. The kinetic curve at 20 °C and 40 °C is approximated by a hyperbola and a cubic polynomial with determination coefficients of 97.9 and 96.2%, respectively. The reaction order (first order at 20 °C and second order at 40 °C) and the reaction rate constant (0.0876 min^{-1} at 20 °C and 0.00014 min^{-1} at 40 °C) were determined. At 20 °C, the sorption rate of Hg^{2+} was established to be significantly higher and the sorption time to be faster than those at 40 °C. Therefore, mercury sorption by the proposed sorbent should be carried out at 20 °C in order to reduce energy consumption.

Keywords: *sorption, lignin sulfur sorbent, mercury, regression model*

For citation: Aslamova V.S., Golovkova E.A., Shneygelberger E.A., Aslamov A.A. Regularities in mercury cation sorption by a lignin-based sulfur-containing sorbent. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):275-284. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.923. EDN: JNCAFG.

ВВЕДЕНИЕ

Деятельность современного человека связана с образованием значительного количества отходов, в том числе сточных вод. Наиболее опасными являются сточные воды, которые включают ионы тяжелых металлов, таких как, ртуть, кадмий, никель, свинец, цинк, кобальт, медь и многие другие, которые представляют большую угрозу для окружающей среды и здоровья человека. В сточных водах гальванических производств Иркутской области концентрации тяжелых металлов (ртути, меди, кадмия, железа, цинка и др.) составляют 0,5–1,0 г/л, что в десятки – сотни раз превосходит предельно допустимые концентрации [1].

Главными техногенными источниками загрязнения окружающей среды ртутью в Иркутской области являются сточные воды электрохимической, нефтехимической, химической, гидрометаллургической, горно-обогатительной и машиностроительной промышленности, выхлопные газы теплоэлектростанций, работающих на угле [1]. Ртуть, относящаяся к отходам первого класса опасности, в свою очередь, является тиоловым ядом и влияет на функционирование нервной, иммунной и выделительной систем, блокирует ферментативную деятельность и белковый обмен живых организмов [2–5].

Сложившаяся экологическая обстановка в городе Усолье-Сибирском Иркутской области выдвигает в ряд первоочередных задач применение новых эффективных сорбентов для очистки грунтовых вод от соединений ртути, так как, по словам заместителя председателя правительства Иркутской области Г. Кузьмина, на промышленной площадке бывшего комбината «Усольехимпром», закрытого еще в 2005 г., ртуть проникла на глубину до 8 м. Следует отметить, что за годы действия цеха ртутного электролиза (1970–1988 гг.) объем поступления ртути в окружающую среду составил 1396 т [6], значительная же ее часть оказалась в донных отложениях Братского водохранилища [7–9].

Существуют разнообразные технологии очистки сточных вод, при этом одним из наиболее эффективных по отношению к соединениям тяжелых металлов по праву считается метод адсорбции, при котором степень очистки сточных вод от тяжелых металлов достигает 85–99%. Сорбция обеспечивает наибольшее извлечение токсичных ионов тяжелых металлов, в особенности из растворов с малой концентрацией [10]. Эффективность сорбции зависит прежде всего от используемого сорбента. В качестве сорбентов применяют активированный уголь [11], гидрофильные углеродные наночастицы, нанесенные на шарики диоксида кремния [12], сшитые хитозаны, синтезированные гомогенной реакцией хитозана с эпихлоргидрином в водном растворе уксусной кислоты [13], с трифосфатом и эпихлоргидрином за счет ионной и ковалентной сшивки [14], хлопковые сорбенты, полученные термической, физической и химической модификацией их поверхности [15], нанокомпозиты карбоксиметилцеллюлозы, хитозана, лигнина и альгината [16], цеолиты [17, 18], ионообменные смолы [19] и т.д. Тем не менее следует отметить, что многие из перечисленных сорбентов не обеспечивают достаточную степень извлечения тяжелых металлов, являются дорогостоящими, имеют низкую механическую прочность, склонны к слеживанию, трудно утилизируются после использования. Большинство тяжелых металлов относится к тиофильным элементам, адсорбция которых на активированном угле также недостаточно эффективна [11].

Для достижения качественной очистки металлосодержащих сточных вод актуальным является создание сорбентов с хорошими адсорбционными характеристиками, удобных в применении, дешевых и имеющих достаточную механическую прочность. В связи с этим перспективным направлением создания сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод может служить применение отходов других производств, например древесных опилок, бентонитовых глин [20], лигнина [21].

Одним из многотоннажных отходов гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности является сетчатый полимер лигнин, утилизация которого также очень важна с экологической точки зрения, так как его значительные запасы представляют экологическую угрозу для окружающей среды. Лигнин имеет очень сложную пористую структуру и неплохие емкостные характеристики, что обеспечивает экономическую целесообразность его применения для получения различного рода сорбционных материалов, в том числе активированного угля. Этот процесс крайне энергозатратен, так как протекает при высоких температурах с большим количеством выбросов вредных

веществ в атмосферу и, как правило, с низким выходом целевого продукта. В то же время на основе лигнина могут быть получены сорбенты, содержащие сернистые функции, чем обеспечивается их сродство к тиофильным металлам [22].

Большую эффективность очистки обеспечивают сорбенты, содержащие атомы серы, с участием которых происходит связывание ионов металлов по комплексо-координационному механизму [17, 18, 22–29].

Ввиду вышесказанного целью нашей работы являлось проведение исследования и регрессионного анализа закономерностей сорбции катионов Hg^{2+} из водных растворов сорбентом, созданным на основе лигнина, отходов производств металлургии, нефтехимии (сера) и эпихлоргидрина (1,2,3-трихлорпропан).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ синтеза серосодержащего сорбента подробно описан в работах [22, 27]. Для подтверждения сетчатой структуры образовавшихся сорбентов был использован метод инфракрасной спектроскопии[1]. Инфракрасные спектры образцов сорбентов записывались на спектрометре Bruker IFS25 HR (Bruker, Германия) в таблетках с KBr. Для регистрации была использована область с диапазоном частот 400–4000 $см^{-1}$.

Для исследования термодинамических и кинетических характеристик сорбента использовались модельные растворы ($Hg(NO_3)_2$ или $HgCl_2$) с различной начальной концентрацией Hg^{+2}. Значение величины сорбции *A*, мг/г, оценивались по формуле

$$A = V(C_0 - C_к)/m,$$

где *V* – объем раствора, мл; C_0, $C_к$ – концентрации катионов металлов в растворе, измеренные в начале и по окончании сорбции, мг/мл; *m* – масса сорбента, г.

Остаточную концентрация катионов Hg^{+2} в растворе определяли фотометрическим методом анализа на фотоколориметре КФК-3-«ЗОМЗ» (Загорский оптико-механический завод, Россия) [30].

При каждом значении C_0 выполняли не менее 3–5 опытов при температуре 20, 40, 60 °C и pH = 3, так как в таких условиях величина сорбции катионов ртути максимальна [28]. В случае отклонения результатов опыта более чем на 10% проводились добавочные исследования. Точки, изображенные на составленных по результатам проведенной работы графиках, являются среднеарифметическими значениями опытных данных.

На уровне погрешности измерений тепловые эффекты при сорбции Hg^{+2} разработанным сорбентом не наблюдались. Для более четкой регистрации тепловых эффектов понадобится термостатированное оборудование с измерительной аппаратурой повышенного класса точности. В связи с этим с позиции инженерной достаточности считаем реакцию сорбции изотермической, протекающей с незначительным изменением температуры.

Регрессионный анализ сорбционных характеристик сорбента выполнялся с помощью пакета Statgraphics Plus. Об адекватности полученных регрессий судили по следующим критериям: коэффициенту детерминации R^2, иллюстрирующему процент экспериментальных данных, описываемых моделью; скорректированному коэффициенту детерминации R_c^2, который используется для оценки тесноты связи между переменными (зависимой и независимой). Отсутствие автокорреляции устанавливали по коэффициенту Дарбина-Уотсона *DW*, для оценки точность модели использовали абсолютную и среднеквадратическую ошибки Δ и σ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.1 представлен ИК-спектр серосодержащего сорбента, насыщенного катионами Hg^{2+}.

В спектре достаточно надежно идентифицируется связь S–S, колебания которой проявляются в области 445–465 $см^{-1}$ [31]. Наблюдается интенсивное поглощение катионов Hg^{2+} в области 2800–2950 $см^{-1}$ (валентные колебания связей C–H в группах CH и CH_2) и 1460 $см^{-1}$ (деформационные колебания в группе CH_2) [32].

Поглощение ионов Hg^{2+} обусловлено фрагментами лигнина. При сорбции существенного количества Hg^{2+} в сорбенте наблюдаются изменения в полосах, обусловленных колебаниями связей S–S. Она из них расщепляется на две полосы, обе из которых проявляются при более высоких частотах, чем полоса ν_{S-S} в исходном сорбенте. Хотя это смещение полос достаточно однозначно не идентифицируется, оно подтверждает участие атомов серы в координации с ионами металлов. Спектральные характеристики остальных частей спектров, обусловленные колебаниями связей в лигниновых фрагментах, практически не меняются.

Перед получением сорбента лигнин обрабатывали хлорной водой с различной концентрацией хлора 3,5–5,7%. Далее хлорлигнин подвергали поликонденсации с Na_2S_n (полисульфидом натрия) в присутствии 77% 1,2,3-трихлорпропана (отхода производства эпихлоргидрина). Твердые частицы хлорлигнина выступали в качестве центров поликонденсации, являясь одновременно сомономером с хлорорганическими отходами при образовании лигниносерного полимера. Это обеспечивало преобразование продукта в пространственную макромолекулу, состоящую из фрагментов лигнина, связанных ковалентной химической связью. Данная связь $S–Hg^{2+}$ настолько прочна, что с насыщенного ионами Hg^{2+} сорбента десорбировать ионы Hg^{2+} с поверхности серосодержащих полимеров не удается. Вследствие этого предложено утилизировать насыщенные тяжелыми металлами сорбенты термолизом [33].

Выход получившегося сорбента и его сорбционные характеристики определяются величиной *n* в соотношении NaOH:S при получении Na_2S_n.

При помощи вариации значений *n* и *S* были получены образцы сорбента, приведенные в табл. 1.

Как следует из табл. 1, наибольший выход сорбента наблюдался при $n = 2–3$. Увеличение $n > 3$, как и снижение $n < 2$, сопровождается получением неоднородного продукта, снижением его выхода и увеличением в нем содержания остаточного хлора.

Величина активности *A*, мг/г, синтезированных сорбентов была исследована путем встряхивания

[1]Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соедине-ний: учеб. пособие / пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.

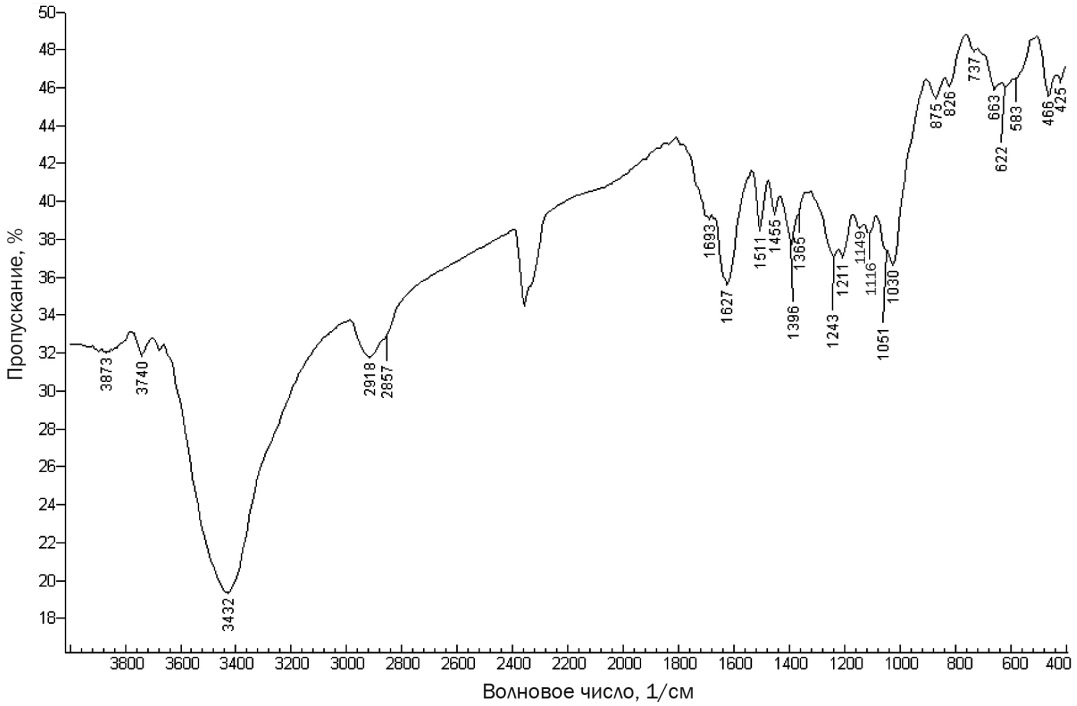


Рис. 1. Серосодержащий сорбент на основе отходов производств, насыщенный Hg^{2+}

Fig. 1. Sulfur-containing sorbent based on industrial waste saturated with Hg^{2+}

Таблица 1. Результаты синтеза серосодержащих сорбентов

Table 1. Results of the synthesis of sulfur-containing sorbents

Номер образца продукта	*n*	Масса реагентов, г			Выход продукта, г	Содержание в продукте, %	
		хлорлигнин	S	отходы		Cl	S
IIа	2,0	10,0	5,00	8,0	20,0	4,8	26,2
IIб	3,0	10,0	7,50	8,0	19,3	3,6	39,1
IIв	4,0	10,0	10,00	8,0	18,2	7,2	65,0
IIг	1,5	10,0	3,75	8,0	16,6	13,5	18,3
IIд	2,0	12,0	5,00	8,0	21,3	4,6	19,1
IIе	2,0	8,0	5,00	8,0	18,2	4,8	29,3
IIж	2,0	6,0	5,00	8,0	14,2	5,6	28,1

в течение 3 ч сорбента массой 0,5 г в 50 мл модельного водного раствора солей тяжелых металлов с C_0 = 5,0 г/л при температуре 20 °С (табл. 2). Видно, что максимальная активность сорбента IIв к ионам цинка, ртути и кадмия существенно превосходит показатель *A* по сравнению с известными серосодержащими сорбентами. Наличие в нем большого числа атомов S гарантирует стремительное протекание сорбции по комплексо-координационному механизму. По этой причине для дальнейших исследований кинетических и термодинамических закономерностей сорбции катионов цинка, кадмия и ртути выбран сорбент IIв.

Таблица 2. Сопоставление максимальных величин сорбции разработанных сорбентов (II) с известными

Table 2. Comparison of the maximum sorption values of the developed sorbents (II) with known ones

Номер продукта	Величина сорбции *A*, мг/г, катионов металлов						
	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Hg^{+2}	Cu^{+2}	Co^{+2}
IIа	452	326	335	338	367	408	446
IIб	387	404	445	417	428	378	452
IIв	304	423	443	404	436	397	372
IIг	436	412	297	386	304	378	417
Серосодержащий сорбент из отходов производства эпихлоргидрина [26]	–	74	31	–	152	25	–
Модифицированный серным полимером холинский цеолит [29]	398	268	262	432	437	287	–

Кинетические и сорбционные характеристики сорбции катионов кадмия и цинка предлагаемым сорбентом подробно изложены в статье [34].

Очень часто оптимальные параметры технологического процесса определяются из решения задачи безусловной оптимизации целевой регрессионной функции (адсорбционной емкости, конечной концентрации ионов тяжелых металлов в растворе и т.д.) с использованием необходимых условий экстремума[2] [17].

Зависимость величины сорбции ртути A_{Hg}, мг/г, от содержания серы S, %, в сорбенте, описываемая моделью (1), представлена на рис. 2.

$$A_{Hg} = 108{,}389 + 12{,}992 \times S - 0{,}122 \times S^2. \quad (1)$$

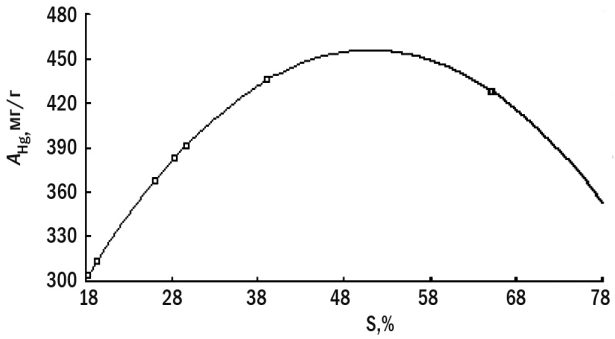


Рис. 2. Зависимость величины сорбции ртути от содержания серы в сорбенте

Fig. 2. Relationship between the magnitude of mercury sorption and the sulfur content in the sorbent

Вид модели регрессии выбирался по наибольшему значению коэффициента детерминации R^2, %. На рис. 3 приведен результат сопоставления рассчитанных по модели (1) значений $A_{Hgр}$ с экспериментальными данными A_{Hg}. Критерии адекватности полученной модели представлены в табл. 3.

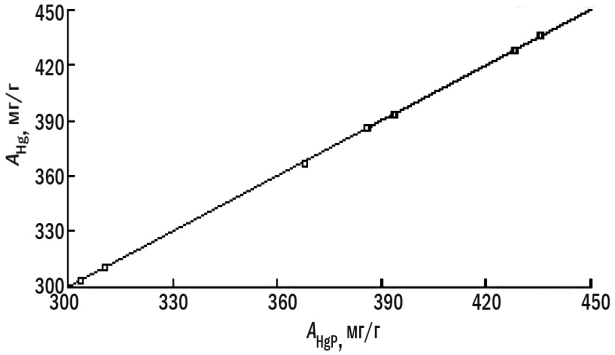


Рис. 3. Сопоставление расчетных значений величины сорбции ртути с опытными значениями

Fig. 3. Comparison of calculated magnitude of mercury sorption values with experimental values

Таблица 3. Критерии адекватности моделей регрессии

Table 3. Criteria for the adequacy of regression models

Модель	R^2, %	R^2_c, %	*DW*	σ	Δ
(1)	99,98	99,95	2,03	0,560	1,310
(3)	98,86	98,64	2,98	3,820	2,360
(4)	94,72	92,08	2,30	4,260	2,670
(5)	97,90	97,30	0,55	62,840	68,920
(6)	96,25	94,84	1,32	60,700	42,430
(8)	100,00	100,00	0,06	0,007	0,004
(10)	92,66	92,66	1,21	1,200	0,940

Как видно из табл. 3, рис. 2 и 3, полученная модель регрессии (1) описывает изотерму сорбции очень точно.

Найдем оптимальное содержание серы $S_{опт.}$, обеспечивающее максимальную сорбционную активность, из необходимого условия экстремума:

$$dA_{Ha}/dS = 12{,}992 - 2 \times 0{,}122 \times S = 0. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что

$$S_{опт.} = 12{,}992/(2 \times 0{,}122) \approx 53{,}246\%.$$

Изотермы сорбции ртути, мг/г, A_{20} при 20 °С (рис. 4) и A_{60} при 60 °С (рис. 5) до величины C_0 = 1000 мг/л описываются параболическими зависимостями (3) и (4) ответственно:

$$A_{20} = 0{,}052C_0 + 0{,}35 \times 10^{-4}C_0^2. \quad (3)$$

$$A_{60} = -12{,}151 + 0{,}2042C_0 - 0{,}00012C_0^2. \quad (4)$$

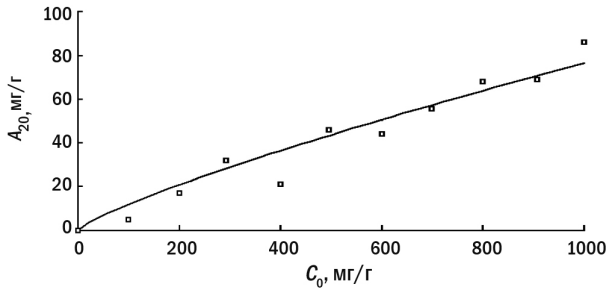


Рис. 4. Изотермы сорбции ртути при 20 °С

Fig. 4. Mercury sorption isotherms at 20 °С

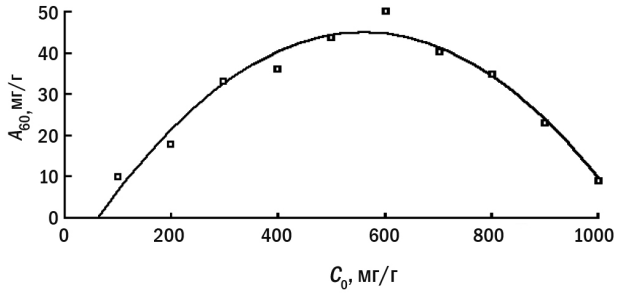


Рис. 5. Изотермы сорбции ртути при 60 °С

Fig. 5. Mercury sorption isotherms at 60 °С

[2]Перерва О.В, Гартман Т.Н. Компьютерное моделирование химико-технологических процессов в программе Aspen Plus: практическое руководство для технологов и проектировщиков: учеб. пособие для вузов. М.: Лань, 2023. 224 с.

Зависимости конечной концентрации ртути $C_{к20}$, мг/л, в растворе от времени сорбции t, мин, представлены при температурах 20 °С (рис. 6) и 40 °С (рис. 7) и аппроксимированы моделями (5) и (6) соответственно. Критерии адекватности моделей указаны в рассмотренной ранее табл. 3.

$$C_{к20} = -348{,}255 + 79489{,}10/(t + 57{,}227). \quad (5)$$

$$C_{к40} = 1058{,}160 - 13{,}218t + 0{,}082t^2 - 0{,}173 \times 10^{-3}t^3. \quad (6)$$

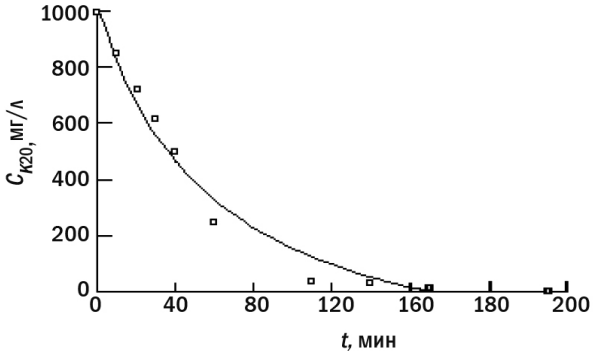


Рис. 6. Зависимость конечной концентрации ртути от времени сорбции при температуре 20 °С

Fig. 6. Relationship between the mercury final concentration and sorption time at a temperature of 20 °С

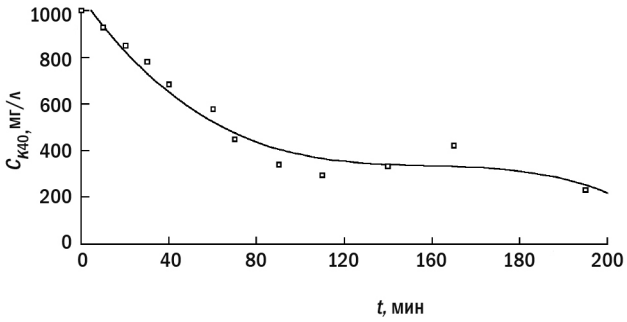


Рис. 7. Зависимость конечной концентрации ртути от времени сорбции при температуре 40 °С

Fig. 7. Relationship between the mercury final concentration and sorption time at a temperature of 40 °С

Небольшой рост конечной концентрации ртути $C_{к40}$ при времени сорбции t >120 мин (см. рис. 7) можно объяснить координацией ртути с одним или двумя атомами серы, которая менее прочна и при повышении температуры раствора инициирует десорбцию ртути из сорбента. С увеличением времени сорбции Hg^{2+} размещаются в порах сорбента и величина $C_{к40}$ в растворе вновь снижается.

Как видно из табл. 3, для модели (5) значение R^2 = 97,9% достаточно велико, поэтому для определения порядка n и константы скорости сорбции k подставим значение $dC_к/dt$, найденное дифференцированием модели (5) в кинетическое уравнение n-го порядка:

$$V_{20} = -dC_{к20}/dt = 79489{,}1/(t + 57{,}2273)^2 = kC_{к20}^n. \quad (7)$$

Вычисленные по формуле (7) значения скорости сорбции V, мг/(л×мин), представлены в табл. 4. Они описываются точной регрессией (8), критерии адекватности которой указаны в табл. 3:

$$V_{20} = 0{,}0876C_{к20}^{0{,}8321}. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что k = 0,0876 мин$^{-1}$, $n \approx 1$.

Найдем порядок и константу скорости сорбции при температуре 40 °С, определив $dC_к/dt$ дифференцированием модели (6):

$$V_{40} = -dC_{к40}/dt = 13{,}218 - 0{,}164t + 0{,}519 \times 10^{-3}t^2 = kC_{к40}^n. \quad (9)$$

Вычисленные по формуле (9) значения скорости сорбции V_{40}, мг/(л×мин), также представлены в табл. 4. Они описываются регрессией (10), критерии адекватности которой указаны в табл. 3:

$$V_{40} = 0{,}139 \times 10^{-4}C_{к40}^2. \quad (10)$$

Из формулы (8) следует, что k = 0,139×10^{-4} мин$^{-1}$, n = 2.

В табл. 4 также представлена кинетика сорбции ртути в растворе при 20 и 40 °С, где $C_{к20}$, $C_{к40}$ – конечная концентрация ртути в растворе при температуре 20 и 40 °С. Скорости сорбции V_{20} и V_{40} рассчитаны по регрессионным моделям (8) и (10) соответственно.

Таблица 4. Кинетика сорбции ртути в растворе при 20 и 40 °С

Table 4. Kinetics of mercury sorption in solution at 20 and 40 °С

Время сорбции t, мин	20 °С		40 °С		V_{20}/V_{40}
	$C_{к20}$, мг/г	V_{20}, мг/(л×мин)	$C_{к40}$, мг/г	V_{40}, мг/(л×мин)	
0	1000	27,486	1000	13,218	2,079
10	850	24,009	930	11,630	2,064
20	720	20,911	850	10,146	2,061
30	620	18,464	780	8,765	2,107
40	500	15,438	685	7,488	2,062
60	250	8,671	580	5,246	1,653
70	60	2,644	450	4,281	0,618
90	46	2,120	340	2,662	0,796
110	40	1,887	295	1,458	1,294
140	30	1,485	335	0,430	3,451
170	20	1,060	420	0,337	3,144
230	0	0,000	230	2,953	0,000

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первый порядок реакции отвечает как кинетической, так и диффузионной области развития процесса. Учитывая, что в водных растворах коэффициент диффузии Hg^{2+} при 20 °С равен $0{,}9\times10^{-5}$ см^2/с, можно полагать, что суммарная скорость сорбции будет лимитироваться процессом диффузии катионов Hg^{2+} к активным центрам серосодержащего сорбента, что согласуется с выводом авторов работы [23].

Из табл. 4 следует, что при 20 °С скорость сорбции Hg^{2+} выше, а остаточная концентрация Hg^{2+} ниже и время сорбции будет меньше, чем при температуре 40 °С. Таким образом, сорбцию ртути предлагаемым сорбентом следует проводить при 20 °С, что позволит снизить энергозатраты на подготовку реагентов и осуществление процесса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Домрачева В.А Об экологической ситуации в Иркутской области и возможности ее улучшения // Успехи современного естествознания. 2009. N 7. С. 149–151. EDN: KWXPDL.

2. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения: монография. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с. EDN: UAJSQV.

3. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах: монография. Саратов: Ракурс, 2017. 178 с. EDN: ZUOCLR.

4. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag: New York – Berlin – Heidelberg – Tokio, 1986. 533 p.

5. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: Изд-во ИМГРЭ, 1992. 169 с.

6. Соковикова М.И., Старостина В.Ю. Сравнительный анализ различных мероприятий по ликвидации загрязнения промышленной территории ООО «Усольехимпром» тяжелыми металлами // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2019): материалы XV Междунар. науч.-техн. конф. Уфа: Изд-во УГАТУ, 2019. С. 129–134. EDN: ZPVXVG.

7. Руш Е.А. Ртутное загрязнение р. Ангары в зоне действия химического комбината // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. N 11. С. 12–24. EDN: PXIEQX.

8. Седых Е.С., Зарипов Р.Х. Ртуть в почвах Усольского промышленного района (Верхнее Приангарье) // Сибирский экологический журнал. 2002. Т. 9. N 1. С. 21–28.

9. Вертинский А.П. К вопросу о ртутной интоксикации техногенного происхождения Байкало-Ангарского бассейна // Экологические технологии. 2010. N 9. С. 66–70. EDN: NAWTSR.

10. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

11. Иринчинова Н.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г., Асламова В.С. Регрессионные модели адсорбции ионов никеля (II) углеродными сорбентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 3. С. 349–357. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-3-349-357. EDN: DCWLGI.

12. Di Natale F., Gargiulo V., Alfè M. Adsorption of heavy metals on silica-supported hydrophilic carbonaceous nanoparticles (SHNPs) // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 393. P. 122374. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122374.

13. Chen A.-H., Liu S.-C., Chen C.-Y., Chen C.-Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 154, no. 1–3. P. 184–191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.009.

14. Laus R., Costa T.G., Szpoganicz B., Fávere V.T. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 183, no. 1–3. P. 233–241. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.016.

15. Akpomie K.G., Conradie J. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives // Ecotoxicology Environmental Safety. 2020. Vol. 201. P. 110825. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110825.

16. Fouda-Mbanga B.G., Prabakaran E., Pillay K. Carbohydrate biopolymers, lignin based adsorbents for removal of heavy metals (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) from wastewater, regeneration and reuse for spent adsorbents including latent fingerprint detection: a review // Biotechnology Reports. 2021. Vol. 30. P. e00609. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00609.

17. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А. Моделирование процесса адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 351–359. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359. EDN: ICEAVU.

18. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 29–38. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38. EDN: WDQLZE.

19. Нойман Ш. Применение ионообменных смол в гальваническом производстве // Вода: химия и экология. 2014. N 5. С. 116–123. EDN: SFEZNT.

20. Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф. Очистка воды от ионов металлов на сорбентах из древесных отходов и минерального сырья // Экология и промышленность России. 2014. N 2. С. 56–60. EDN: RVBZJL.

21. Хмылко Л.И., Орехова С.Е. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов // Свиридовские чтения: сб. ст. / отв. ред. Т.Н. Воробьева. Минск: Изд-во БГУ, 2012. Вып. 8. С. 232–239. EDN: LMUTIJ.

22. Грабельных В.А., Леванова Е.П., Рединова А.В., Русавская Н.В., Игнатова О.Н., Корчевин Н.А. Новый тип сорбентов на основе полисульфида натрия из отходов производства эпихлоргидрина для извлечения соединений тяжелых металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. N 2. С. 199–203. EDN: OXPHSR.

23. Рединова А.В., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов серосодержащими полимерными сорбентами // Вестник Иркутского государственного

технического университета. 2013. N 1. С. 113–116. EDN: PUZFYF.

24. Запорожских Т.А., Третьякова Я.К., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Вшивцев В.Ю., Леванова П.Е. [и др.]. Гранулированные серосодержащие сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. N 5. С. 849–851.

25. Дарманская Т.А., Корчевин Н.А., Асламова В.С. Утилизация зольных отходов // Экология и промышленность России. 2010. N 1. С. 39–41. EDN: MTWCHH.

26. Пат. № 2475299, Российская Федерация, МПК B01J 20/02(2006.01), B01J 20/26(2006.01), B01J 20/30. Способ получения серосодержащих сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, С.В. Терек [и др.]. Заявл. 27.12.2010; опубл. 20.02.2013. Бюл. № 5.

27. Пат. № 2558896, Российская Федерация, МПК B01J20/30, B01J20/02, B01J20/22. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / Е.А. Чернышева, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, О.Н. Игнатова, И.Б. Розенцвейг, Н.В. Руссавская [и др.]. Заявл. 06.06.2014; опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22.

28. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Применение серосодержащего сорбента на основе лигнина для извлечения ртути из водных растворов // Известие вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 3. С. 169–177. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-169-177. EDN: ZQJUMR.

29. Пат. № 2624319, Российская Федерация. Способ получения сорбента для извлечения соединений тяжелых металлов из сточных вод / М.В. Обуздина, Е.А. Руш, А.В. Днепровская, Л.В. Шалунц, О.Н. Игнатова, Е.П. Леванова [и др.]. Заявл. 30.03.2016; опубл. 03.07.2017. Бюл. № 19.

30. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / пер. с польск. М.: Мир, 1971. 502 с.

31. Trofimov B.A., Sinegovskaya L.M., Gusarova N.K. Vibrations of the S–S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide // Journal of Sulfur Chemistry. 2009. Vol. 30, no. 5. P. 518–554. DOI: 10.1080/17415990902998579.

32. Бёккер Ю. Спектроскопия: монография / пер. с нем. М.: Техносфера, 2009. 528 с.

33. Асламова В.С., Шнейгельбергер Е.А., Грабельных В.А. Утилизация насыщенного ионами тяжелых металлов серосодержащего сорбента // VI Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского: сб. тез. докл. школы-конференции молодых ученых с междунар. уч. Иркутск: Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2020. С. 58. EDN: RPALQU.

34. Aslamova V.S., Chernysheva E.A., Grabelnykh V.A., Levanova E.P., Russavskaya N.V. Regression analysis of zinc and cadmium ion extraction from aqueous solutions using a lignin-based sulphur-containing sorbent // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 4. С. 174–183. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183. EDN: VQTQHU.

REFERENCES

1. Domracheva V.A. About the environmental situation in the Irkutsk region and the possibility of improving it. *Advances in current natural sciences*. 2009;7:149-151. (In Russian). EDN: KWXPDL.

2. Titov A.F., Kaznina N.M., Talanova V.V. *Heavy metals and plants*. Petrozavodsk: Karelian Research Centre RAS; 2014, 194 p. (In Russian). EDN: UAJSQV.

3. Medvedev I.F., Derevyagin S.S. *Heavy metals in ecosystems*. Saratov: Rakurs; 2017, 178 p. (In Russian). EDN: ZUOCLR.

4. Adriano D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag: New York – Berlin – Heidelberg – Tokio; 1986. 533 p.

5. Yanin E.P. *Mercury in the environment of an industrial city*. Moscow: Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements; 1992, 169 p. (In Russian).

6. Sokovikova M.I., Starostina V.Y. The comparative analysis of various measures to eliminate the pollution of the industrial territory OOO "Usoliehimprom" with heavy metals. In: *Nauka, obrazovanie, proizvodstvo v reshenii ekologicheskikh problem (Ekologiya-2019): materialy XV Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. = Science, education, production in solving environmental problems (Ecology-2019): Proceedings of the 15th International Scientific and Technical Conference*. Ufa: Ufa State Aviation Technical University; 2019, p. 129-134. (In Russian). EDN: ZPVXVG.

7. Rush E.A. Mercury pollution of the Angara within the area of operation of the chemical. *Water Supply and Sanitary Technique*. 2003;11:2-20. (In Russian). EDN: PXIEQX.

8. Sedyh E.S., Zaripov R.H. Mercury in soils of the Usolsky industrial region (Upper Angara region). *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*. 2002;9(1):21-28. (In Russian).

9. Vertinskiy A.P. To a question on a mercury intoxication of a technogenic origin of Bajkalo-Angarsk pool. *Ekologicheskie tekhnologii*. 2010;9:66-70. (In Russian). EDN: NAWTSR.

10. Smirnov A.D. *Sorptive water purification*. Lenigrad: Khimiya; 1982, 168 p. (In Russian).

11. Irinchinova N.V., Dudarev V.I., Filatova E.G., Aslamova V.S. Regression models of nickel (II) ion adsorption by carbon sorbent. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2021;11(3):349-357. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-3-349-357. EDN: DCWLGI.

12. Di Natale F., Gargiulo V., Alfè M. Adsorption of heavy metals on silica-supported hydrophilic carbonaceous nanoparticles (SHNPs). *Journal of Hazardous Materials*. 2020;393:122374. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122374.

13. Chen A.-H., Liu S.-C., Chen C.-Y., Chen C.-Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):184-191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.009.

14. Laus R., Costa T.G., Szpoganicz B., Fávere V.T. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;183(1-3):233-241. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.016.

15. Akpomie K.G., Conradie J. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 2020;201:110825. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110825.

16. Fouda-Mbanga B.G., Prabakaran E., Pillay K. Carbohydrate biopolymers, lignin based adsorbents for removal of heavy metals (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) from wastewater, regeneration and reuse for spent adsorbents including latent fingerprint detection: a review. *Biotechnology Reports*. 2021;30:e00609. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00609.

17. Aslamova V.S., Shalunc L.V., Obuzdina M.V., Grabelnykh V.A. Modelling the process of adsorption in the liquid-solid system: Regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by zeolite from the Kholinskoye deposit modified by a sulphur-containing polymer. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019;9(2):351-359. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359. EDN: ICEAVU.

18. Aslamova V.S., Shalunc L.V., Grabelnykh V.A., Aslamov A.A. Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with a sulphur-containing polymer. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(1):29-38. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38. EDN: WDQLZE.

19. Neumann Sh. Ion-exchange resins in electroplating industry. *Water: chemistry and ecology*. 2014;5:116-123. (In Russian). EDN: SFEZNT.

20. Somin V.A., Fogel' A.A., Komarova L.F. Purification of water from metal ions using sorbents made from wood waste and mineral raw materials. *Ecology & Industry of Russia*. 2014;2:56-60. (In Russian). EDN: RVBZJL.

21. Khmylko L.I., Orekhova S.E. Sorbents based on lignin and cellulose-containing materials. In: Vorob'eva T.N. (ed.). *Sviridovskie chteniya: sb. st. = Sviridov readings a collection of articles*. Minsk: Belarusian State University; 2012, iss. 8, p. 232-238. (In Russian). EDN: LMUTIJ.

22. Grabelnykh V.A., Levanova E.P., Redinova A.V., Russavskaya N.V., Ignatova O.N., Korchevin N.A. New type of sorbents based on sodium polysulphide from the wastes of epichlorhydrin production for the extraction of heavy metal compounds. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2012;20(2):199-203. (In Russian). EDN: OXPHSR.

23. Redinova A.V., Grabel'nyh V.A., Levanova E.P., Korchevin N.A. Extraction of heavy metal ions from water solutions by sulfur-containing polymer sorbents. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2013;1:113-116. (In Russian). EDN: PUZFYF.

24. Zaporozhskikh T.A., Tret'yakova Ya.K., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Vshivtsev V.Yu., Levanova E.P., et al. Granulated sulfur-containing sorbents for recovery of heavy metal ions from aqueous solutions. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2008;81(5):849-851. (In Russian). EDN: JSBDQR.

25. Darmanskaya T.A., Korchevin N.A., Aslamova V.S. Recycling of ashy waste products. *Ecology & Industry of Russia*. 2010;1:39-41. (In Russian). EDN: MTWCHH.

26. Redinova A.V., Ignatova O.N., Grabel'nyh V.A., Levanova E.P., Russavskaja N.V. et al. *Method of producing sulphur-containing sorbents for removing heavy metals from waste water*. Patent RF, no. 2010153438; 2013. (In Russian).

27. Chernysheva E.A., Grabel'nyh V.A., Levanova E.P., Ignatova O.N., Rozencvejg I.B., et al. *Method of producing sorbent for removing heavy metals from waste water*. Patent RF, no. 2558896; 2015. (In Russian).

28. Chernysheva E.A., Grabelnykh V.A., Levanova E.P., Korchevin N.A. The using of sulfurcontaining lignin based sorbent for extraction of mercury from aqueous solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(3):169-177. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-169-177. EDN: ZQJUMR.

29. Obuzdina M.V., Rush E.A., Dneprovskaya A.V., Shalunts L.V., Ignatova O.N., Levanova E.P., et al. *Method of obtaining a sorbent to extract heavy metals from wastewater*. Patent RF, no. 2624319; 2017. (In Russian).

30. Marczenko Z. Colorimetric determination of elements; 1968, 716 p. (Russ. ed.: *Fotometricheskoe opredelenie elementov*. Moscow: Mir; 1971, 502 p.).

31. Trofimov B.A., Sinegovskaya L.M., Gusarova N.K. Vibrations of the S–S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2009;30(5):518-554. DOI: 10.1080/17415990902998579.

32. Bocker J. Spectroscopy: Instrumental analysis with atomic and molecular spectrometry; 1997, 528 p. (Russ. ed.: *Spektroskopiya*. Moscow: Tekhnosfera; 2009, 528 p.).

33. Aslamova V.S., Shneigel'berger E.A., Grabel'nykh V.A. Recycling of sulfur-containing sorbent saturated with heavy metal ions. In: *VI Nauchnye chteniya, posvyashchennye pamyati akademika A.E. Favorskogo: sb. tez. dokl. shkoly-konferentsii molodykh uchenykh s mezhdunar. uch. = 6th Scientific Readings dedicated to the memory of Academician A.E. Favorsky: Collection of abstracts of the school-conference of young scientists with international participation*. Irkutsk: A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS; 2020, p. 58. (In Russian). EDN: RPALQU.

34. Aslamova V.S., Chernysheva E.A., Grabelnykh V.A., Levanova E.P., Russavskaya N.V. Regression analysis of zinc and cadmium ion extraction from aqueous solutions using a lignin-based sulphur-containing sorbent. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(4):174-183. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183. EDN: VQTQHU.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Асламова Вера Сергеевна,
д.т.н., профессор,
Иркутский государственный
университет путей сообщения,
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
✉ aslamovav@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0003-3306-0651

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vera S. Aslamova,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk State Transport University,
15, Chernyshevsky St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ aslamovav@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0003-3306-0651

Головкова Елена Александровна,
к.т.н., доцент,
Ангарский государственный
технический университет,
665035, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
temnikova_ea@bk.ru
https://orcid.org/0009-0000-3527-8916

Шнейгельбергер Евгения Александровна,
соискатель,
ООО «Сибирский стандарт-экология»,
664005, г. Иркутск, ул. Красноказачья, 115,
Российская Федерация,
chern5218@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0005-9588-2556

Асламов Александр Анатольевич,
к.т.н., доцент,
Ангарский государственный
технический университет,
665035, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
aaa_mx@angtu.ru
https://orcid.org/0009-0009-6548-8848

Elena A. Golovkova,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665035,
Russian Federation,
temnikova_ea@bk.ru
https://orcid.org/0009-0000-3527-8916

Evgenia A. Shneygelberger,
Applicant,
LLC "Siberian Standard-Ecology",
115, Krasnokazachya St., Irkutsk, 664005,
Russian Federation,
chern5218@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0005-9588-2556

Alexander A. Aslamov,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665035,
Russian Federation,
aaa_mx@angtu.ru
https://orcid.org/0009-0009-6548-8848

Вклад авторов

В.С. Асламова – постановка задачи, разработка концепции исследования, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Е.А. Головкова – разработка методологии исследований, осуществление расчетов, обработка полученных данных, обсуждение результатов.
Е.А. Шнейгельбергер – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов.
А.А. Асламов – подготовка иллюстративного материала, написание текста статьи, обсуждение результатов.

Contribution of the authors

Vera S. Aslamova – statement of the problem, research concept development, results discussion, writing the text of the manuscript.
Elena A. Golovkova – methodology development, calculations, data obtained processing, results discussion.
Evgenia A. Shneygelberger – conducting experiments, data obtained processing, results discussing.
Alexander A. Aslamov – preparing the illustrative material, results discussion, writing the text of the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 11.10.2023.
Одобрена после рецензирования 06.03.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 11.10.2023.
Approved after reviewing 06.03.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 622.276.8
EDN: RQCXUG
DOI: 10.21285/achb.920

Исследование плотности и устойчивости эмульсий нефтепродуктов в воде

О.И. Матиенко✉, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. *К факторам, определяющим устойчивость эмульсий нефтепродуктов в воде, относят физико-химические свойства нефти, а также состав эмульгированной воды. Целью настоящей работы являлось исследование влияния концентрации и температуры на плотность и устойчивость эмульсий нефтепродуктов в воде. Классические эмульсии нефти первого типа готовили на основе водного раствора $CaCl_2$ и нефти Ярактинского месторождения. Соотношение углеводородной составляющей и водной фазы составило, % об.: 5:92, 10:87, 15:82, 20:77, 25:72, 30:67, 35:62 с добавлением эмульгатора. Исследование плотности эмульсий осуществляли пикнометрическим методом анализа с погрешностью измерений до ±0,01 кг/м³. В основе метода лежит точное определение массы исследуемого раствора и дистиллированной воды, занимающих в пикнометре известный объем (50 см³), и использование в работе высокоточных аналитических весов. Полученные уравнения регрессии позволяют рассчитывать значения плотности эмульсий нефтепродуктов в воде в изученном интервале температур (20–60 °С) и концентрации нефти (5–35% об.). Выведенные эмпирические уравнения правомочно использовать на практике. Показано, что с увеличением концентрации нефти и температуры плотность эмульсий уменьшается. Стабилизирующую способность эмульсий нефтепродуктов в воде оценивали по коэффициенту светопропускания: оценка величины светопропускания служила критерием стабильности эмульсии в воде. Экспериментально подтверждено, что с увеличением температуры стабилизирующая способность эмульсий снижается. Результаты исследования могут быть полезны при изучении закономерностей, определяющих направление и глубину протекания химических превращений и стабилизации эмульсий нефтепродуктов в воде, а также в решении практических вопросов их разрушения.*

Ключевые слова: *эмульсии нефти в воде, плотность, концентрация нефти, температура, устойчивость эмульсий*

Для цитирования: Матиенко О.И., Филатова Е.Г., Чебунин В.А. Исследование плотности и устойчивости эмульсий нефтепродуктов в воде // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 285–290. DOI: 10.21285/achb.920. EDN: RQCXUG.

BRIEF COMMUNICATION

Article title

Density and stability of oil-in-water emulsions

Olga I. Matienko✉, Elena G. Filatova, Vadim A. Chebunin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. *The stability of oil-in-water emulsions is determined by the physicochemical properties of oil, as well as the composition of emulsified water. The present work aims to study the effect of concentration and temperature on the density and stability of oil-in-water emulsions. Classical oil emulsions of the first type were prepared with aqueous $CaCl_2$ solution and oil from the Yarakta field. The ratios of the hydrocarbon component to the aqueous phase were as follows, vol%: 5:92, 10:87, 15:82, 20:77, 25:72, 30:67, and 35:62 with the addition of emulsifier. The density of emulsions was studied using the pycnometer method, with a measurement error of up to ±0.01 kg/m³. The method consists in accurately determining the mass of the test solution and distilled water, which occupy a known volume (50 cm³) in the pycnometer, and using a high-precision analytical scale. The obtained regression equations provide a means to calculate the densities of oil-in-water emulsions within the studied temperature (20–60 °C) and oil concentration (5–35 vol%)*

© Матиенко О.И., Филатова Е.Г., Чебунин В.А., 2024

ranges. The derived empirical equations can be used in practice. It is shown that with increasing oil concentration and temperature, the density of emulsions decreases. The stabilizing ability of oil-in-water emulsions was evaluated in terms of luminous transmittance: the luminous transmittance value served as a stability criterion of emulsions in water. It was experimentally confirmed that the stabilizing ability of emulsions decreases with increasing temperature. The obtained results can be used in the study of regularities defining the direction and extent of chemical transformations and stabilization of oil-in-water emulsions, as well as in the solution of practical issues related to their destruction.

Keywords: *oil-in-water emulsions, density, oil concentration, temperature, emulsion stability*

For citation: Matienko O.I., Filatova E.G., Chebunin V.A. Density and stability of oil-in-water emulsions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):285-290. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.920. EDN: RQCXUG.

ВВЕДЕНИЕ

Природная нефть и нефтепродукты относят к дисперсионным системам – эмульсиям. Определение физико-химических свойств нефтяных эмульсий для автоматизированного оборудования чаще всего затрудненно вследствие отсутствия информации о таковых. Автоматизированные системы, как правило, распознают нефть и воду по их физико-химическим свойствам, а образование эмульсий нефтепродуктов приводит к сбоям в работе нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего оборудования. Регулирование подобных процессов требует основательного понимания и всестороннего исследования физико-химических свойств таких систем. К факторам, определяющим устойчивость нефтяных эмульсий [1–3], относят физико-химические свойства нефти, а также состав эмульгированной воды. Из основных физических свойств особо выделяют плотность, вязкость и состав эмульгаторов[1] [4–6]. Известно, что такое свойство, как плотность нефти, нефтепродуктов и их эмульсий, сильно зависит от концентрации и температуры [7–10]. Необходимо учитывать, что разность плотности воды и нефти возрастает с увеличением температуры, так как плотность нефти изменяется значительно сильнее, чем плотность воды[2] [11–14].

Актуальность представленных проблем свидетельствует о том, что выбор наиболее рационального направления переработки нефти и нефтяных эмульсий требует исчерпывающих сведений об их физико-химических свойствах. В связи с этим целью проведенного исследования стало изучение закономерности влияния концентрации и температуры на плотность и устойчивость эмульсий нефтепродуктов в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследования использовали эмульсии нефтепродуктов в воде. Установлено, что чем больше минерализация воды, тем выше стойкость эмульсии [15]. Классические эмульсии нефти первого типа готовили на основе водного раствора $CaCl_2$ (с плотностью 1150 кг/м^3) и нефти. Соотношение углеводородной составляющей и водной фазы составило, % об.: 5:92, 10:87, 15:82, 20:77, 25:72, 30:67, 35:62 с добавлением эмульгатора (олеата натрия 0,02 М в количестве 3% об.) в углеводородную фазу. В работе использовали нефть Ярактинского месторождения – нефтегазоконденсатного месторождения России. Исследуемая нефть по ГОСТ Р 51858-2002[3] относится к первому классу и первому типу. Нефть достаточно легкая, малосернистая, с небольшим содержанием асфальто-смолистых веществ и низкой температурой застывания. Плотность нефти составляет 842,5 кг/м^3 при 15 °С. Плотность газового конденсата – 670–710 кг/м^3.

В нефть поочередно диспергировали эмульгатор, перемешивая полученную массу на трехшпиндельной мешалке (Hamilton Beach, США; 115 В, 60 Гц) не менее получаса, и водный раствор $CaCl_2$. Для визуальной оценки исследуемых нефтяных эмульсий приготовленные системы выдерживали в течение одного часа. В течение этого времени эмульсии оставались в стабильном состоянии и не расслаивались.

Исследование плотности эмульсий осуществляли по известной методике[4] пикнометрическим методом анализа с погрешностью измерений до ±0,01 кг/м^3. Данный результат мог быть достигнут при помощи использования высокоточных аналитических весов. В работе проводили измерения на весах DA-124 (BEL, Италия; цена деления 0,0001 г). В основе метода лежит точное определение массы исследуемого раствора и дистиллированной воды, занимающих в пикнометре известный объем (50 см^3).

Плотность нефти и водных эмульсий ρ, кг/м^3, определяли по формуле

$$\rho = \rho_0((m_2 - m_0)/(m_1 - m_0)),$$

где ρ_0 – плотность дистиллированной воды при определенной температуре измерения, кг/м^3; m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m_2 – масса пикнометра с исследуемой эмульсией, г.

Поддержание постоянной температуры при проведении основных опытов осуществляли с использованием термостата, исследования проводили при температуре 20, 40 и 60 °С.

[1]Сафиева Р.З., Магадова Л.А, Климова Л.З., Борисова О.А. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем: учеб. пособие. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2001. 60 с. EDN: MRMIIX.

[2]Формирование и разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий в промежуточных слоях: метод. указания / сост. Р.З. Сахабутдинов, Р.Ф. Хамидуллин. Казань: Изд-во КГТУ, 2009. 58 с.

[3]ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия // Docs.cntd.ru. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200028839 (09.04.2024).

[4]Криштафович В.И., Криштафович Д.В., Еремеева Н.В. Физико-химические методы исследования: учебник для вузов. М.: Дашков и К°, 2018. 208 с.

Стабилизирующую способность эмульсий нефтепродуктов в воде оценивали по коэффициенту светопропускания *T*, %, для этого проводили измерения оптической плотности при 525 нм на спектрофотометре ПЭ-5400В («Экросхим», Россия) [16, 17]. Оценка величины светопропускания служила критерием стабильности эмульсии в воде [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования была изучена зависимость плотности эмульсий от концентрации нефти. Экспериментальные данные по влиянию концентрации нефтепродуктов на плотность эмульсий представляли в виде регрессионных зависимостей. Полученные линейные зависимости правомочно использовать на практике. Так, плотность эмульсий ρ может быть определена по уравнению

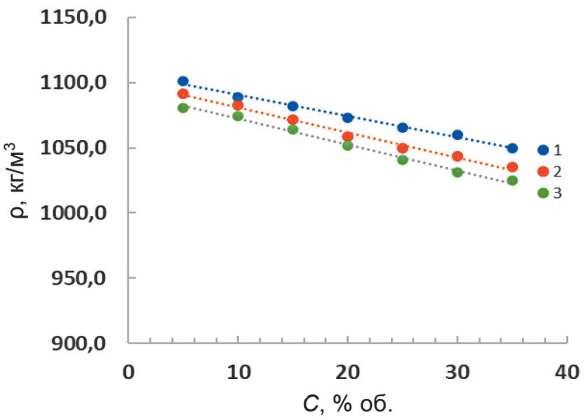
$$\rho = a \times C + b,$$

где *C* – концентрация нефти, % об.; *a*, *b* – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы системы и концентрации. Полученные результаты по плотности эмульсий представлены в табл. 1.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, с увеличением концентрации нефти плотность эмульсии уменьшается. Полученные результаты согласуются с данными по плотности водного раствора $CaCl_2$ (1150 кг/м^3) и чистой нефти. При температуре 20 °С плотность чистой нефти составляет 837,7 кг/м^3, измеренное значение соответствует значению 840,1 кг/м^3. Отклонение расчетных значений от измеренных составило не более 0,3%.

Исследовано также влияние температуры на плотность эмульсий нефти в воде. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что плотность исследуемых эмульсий закономерно уменьшается с ростом температуры. В виде зависимостей влияние температуры на плотность эмульсий изображено на рисунке.



Зависимость плотности эмульсий от концентрации при температуре 20 (1), 40 (2) и 60 (3) °С

Relationship between emulsion density and concentration at the temperature 20 (1), 40 (2) and 60 (3) °С

Как видно из представленных данных, с увеличением температуры нефти плотность эмульсий уменьшается. Вычисленные регрессионные коэффициенты плотности удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, при этом погрешность не превышает 1,2%.

Таблица 1. Влияние концентрации на плотность эмульсий (*t* = 20 °С)

Table 1. Concentration effect on the emulsion density (*t* = 20 °С)

$C_{нефти}$, % об.	Измеренное значение плотности ρ, кг/м^3	Расчетное значение плотности $\rho_р$, кг/м^3	Уравнение регрессии	Коэффициент детерминации R^2
5	1101,1	1098,7	ρ = -1,6318 × *C* + 1106,9	0,991
10	1089,0	1090,6		
15	1081,9	1082,4		
20	1072,8	1074,3		
25	1065,3	1066,1		
30	1060,3	1057,9		
35	1049,6	1049,8		

Таблица 2. Влияние температуры на плотность эмульсий

Table 2. Temperature effect on the emulsion density

$C_{нефти}$, % об.	Температура *t*, °С			Уравнение регрессии	Коэффициент детерминации R^2
	20	40	60		
	Плотность ρ, кг/м^3				
5	1101,1	1091,6	1080,6	ρ = -0,5125 *t* + 1111,6	0,998
10	1089,0	1082,5	1074,7	ρ = -0,3575 *t* + 1096,4	0,998
15	1081,9	1071,4	1064,3	ρ = -0,4400 *t* + 1090,1	0,988
20	1072,8	1058,4	1051,8	ρ = -0,5250 *t* + 1082,0	0,987
25	1065,3	1049,8	1040,6	ρ = -0,6175 *t* + 1076,6	0,989
30	1060,3	1043,4	1030,9	ρ = -0,7350 *t* + 1074,3	0,994
35	1049,6	1035,0	1025,1	ρ = -0,6125 *t* + 1061,1	0,993

Известно большое количество исследований, посвященных изучению физико-химических основ процесса формирования и стабилизации эмульсий [14], а также различных способов их разрушения [19]. В работе исследована стабилизирующая способность эмульсий нефтепродуктов в воде. Критерием стабильности эмульсии являлась величина коэффициента светопропускания *T*, %, значение которого снижалось с увеличением стабильности системы. Величина пропускания эмульсий возрастала в среднем на 18±1% при увеличении температуры на 20 °С. Известно, что с повышением температуры изменяется состав и толщина сольватного слоя вокруг капель воды и за счет этого устойчивость эмульсий снижается [20]. Таким образом, экспериментально подтверждено, что с увеличением температуры стабилизирующая способность эмульсий снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы получены уравнения регрессии, позволяющие рассчитывать плотность эмульсий нефтепродуктов в воде в изученном интервале температур (20–60 °С) и концентраций нефти (5–35% об.). Полученные регрессионные зависимости правомочно использовать на практике. Показано, что с увеличением концентрации нефти и температуры плотность эмульсий нефтепродуктов в воде уменьшается. Подтверждено, что с увеличением температуры стабилизирующая способность эмульсий снижается. Полученные результаты могут быть полезны при изучении физико-химического процесса формирования и стабилизации эмульсий нефтепродуктов в воде, а также в решении практических вопросов их разрушения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang C., Wang Y., Yu Z., Xu Y., Guo Y., Liu R., et al. Enhancing the oxidation stability and bioaccessibility of algal oil emulsion by using tocopherol and chlorogenic acid // Food Bioscience. 2024. Vol. 61. P. 104495. DOI: 10.1016/j.fbio.2024.104495.

2. Jiang H., Liu X., Xu Y., Jia Y. Study on the effect and mechanism of temperature and shear on the stability of water-in-oil emulsion stabilized by asphaltenes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2024. Vol. 697. P. 134470. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.134470.

3. Tao Y., Cai J., Wang P., Chen J., Zhou L., Zhang W., et al. Application of rheology and interfacial rheology to investigate the emulsion stability of ultrasound-assisted cross-linked myofibrillar protein: effects of oil phase types // Food Hydrocolloids. 2024. Vol. 154. P. 110086. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.110086.

4. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В., Хайдаров Ф.Р., Емельянов А.В., Голубев М.В. [и др.]. Осложнения в нефтедобыче: монография. Уфа: Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. 302 с. EDN: TRKOEZ.

5. Нурабаев Б.К. Физико-химические исследования реологических свойств эмульсий и дисперсионных сред в нефтях // Бурение и нефть. 2010. N 9. С. 20–22. EDN: MUXSTH.

6. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Прозорова И.В., Савиных Ю.В. Состав и свойства нефтяных осадков // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. N 6. С. 653–658. EDN: JTLROP.

7. Задымова Н.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Ямпольская Г.П., Миронова М.В., Френкин Э.И. [и др.]. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. N 6. С. 675–687. DOI: 10.7868/S0023291216060227. EDN: WWCDSR.

8. Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. N 1. С. 3–14. EDN: PVSJVP.

9. Нуштаева А.В., Мельникова К.С., Просвирнина К.М. Применение золь-гель перехода в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами // Фундаментальные исследования. 2014. N 8. С. 55–58. EDN: SHRFQL.

10. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. N 1. С. 21–43. EDN: OOGGDB.

11. Доброскок И.В., Лапига Е.Я., Черек А.М. Анализ природных стабилизаторов неразрушенной части эмульсии // Нефтепромысловое дело. 1994. N 7. С. 17–18.

12. Kilpatrick P.K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions // Energy Fuels. 2012. Vol. 26, no. 7. P. 4017–4026. DOI: 10.1021/ef3003262.

13. Космачева Т.Ф., Губайдулин Ф.Р. Особенности механизма действия деэмульгаторов при разрушении эмульсий // Нефтяное хозяйство. 2005. N 12. С. 114–118. EDN: JXJVZR.

14. Da Silva M., Sad C.M.S., Corona R.R.B., Pereira L.B., Medeiros E.F., Filgueiras P.R., et al. Analysis of the influence of carbon dioxide and nitrogen gases on the stability of heavy oil-water emulsions // Fuel. 2024. Vol. 369. P. 131696. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131696.

15. Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Влияние степени обводненности нефти и минерализации водной фазы водонефтяных эмульсий на структуру природных нефтяных эмульгаторов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. N 12. С. 10–15. EDN: XDZTBN.

16. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д. Способность гуминовых кислот торфов стабилизировать эмульсии нефти и нефтепродуктов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020. N 3. С. 103–111. DOI: 10.26456/vtchem2020.3.11. EDN: RKTNWU.

17. Grechishcheva N.Yu., Korolev A.M., Zavorotny V.L., Starodubtseva K.A., Ali M.S. Stabilization of oil-in-water emulsions with highly dispersed mineral particles: biodegradation and toxic effect on aquatic organisms // ChemChemTech. 2023. Vol. 66, no. 2. P. 23–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729. EDN: DFLBJA.

18. Зейгман Ю.В., Беленкова Н.Г., Сергеев В.В. Экспериментальное исследование стабильности эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO_2 // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2017. Т. 9. N 5. С. 36–52. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52. EDN: ZMQNET.

19. Дмитриева А.Ю., Мусабиров М.Х., Батурин Н.И. Разработка и исследование физико-химических свойств

кислотно-углеводородных эмульсионных систем для комплексных ОПЗ карбонатных коллекторов // Экспозиция Нефть Газ. 2020. N 1. С. 50–55. DOI: 10.24411/2076-6785-2019-10067. EDN: KWXQFJ

20. Небогина Н.А., Литвинец И.В., Прозорова И.В. Влияние температуры формирования водонефтяных эмульсий на их структурно-реологические свойства // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. N 3. С. 67–78. DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.06. EDN: YARSYP.

REFERENCES

1. Zhang C., Wang Y., Yu Z., Xu Y., Guo Y., Liu R., et al. Enhancing the oxidation stability and bioaccessibility of algal oil emulsion by using tocopherol and chlorogenic acid. *Food Bioscience*. 2024;61:104495. DOI: 10.1016/j.fbio.2024.104495.

2. Jiang H., Liu X., Xu Y., Jia Y. Study on the effect and mechanism of temperature and shear on the stability of water-in-oil emulsion stabilized by asphaltenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024;697:134470. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.134470.

3. Tao Y., Cai J., Wang P., Chen J., Zhou L., Zhang W., et al. Application of rheology and interfacial rheology to investigate the emulsion stability of ultrasound-assisted cross-linked myofibrillar protein: effects of oil phase types. *Food Hydrocolloids*. 2024;154:110086. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.110086.

4. Ibragimov N.G., Khafizov A.R., Shaidakov V.V., Khaidarov F.R., Emel'yanov A.V., Golubev M.V., et al. *Complication in oil recovery*. Ufa: Izdatel'stvo nauchno-tekhnicheskoi literatury "Monografiya"; 2003, 302 p. (In Russian). EDN: TRKOEZ.

5. Nurabaev B. Physical and chemical studies of the rheological properties of emulsions and dispersion mediums in oils. *Burenie i neft'*. 2010;9:20-22. (In Russian). EDN: MUXSTH.

6. Beshagina E.V., Yudina N.V., Prozorova I.V., Savinykh Yu.V. Composition and properties of oil deposits. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2007;15(6):653-658. (In Russian). EDN: JTLROP.

7. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Y., Yampol'skaya G.P., Mironova M.V., Frenkin E.I., et al. Heavy oil as an emulsion: composition, structure, and rheological properties. *Kolloidnyi zhurnal*. 2016;78(6):675-687. (In Russian). DOI: 10.7868/S0023291216060227. EDN: WWCDSR.

8. Pokidko B.V., Botin D.A., Pletnev M.Yu. Pickering emulsions and their use in production of polymer nanostructured materials. *Vestnik MITHT*. 2013;8(1):3-14. (In Russian). EDN: PVSJVP.

9. Nushtaeva A.V., Melnikova K.S., Prosvirnina K.M. Sol-gel transition in emulsions stabilized by solid particles. *Fundamental research*. 2014;8:55-58. (In Russian). EDN: SHRFQL.

10. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications. *Uspekhi khimii*. 2012;81(1):21-43. (In Russian). EDN: OOGGDB.

11. Dobroskok I.V., Lapiga E.Ya., Cherek A.M. Native stabilizers of non-degraded part of emulsion. *Oilfield Engineering*. 1994;7:17-18. (In Russian).

12. Kilpatrick P.K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions. *Energy Fuels*. 2012;26(7):4017-4026. DOI: 10.1021/ef3003262.

13. Kosmacheva T.F., Gubaydulin F.R. Features of the demulsifier action mechanism during emulsion breaking. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2005;12:114-118. (In Russian). EDN: JXJVZR.

14. Da Silva M., Sad C.M.S., Corona R.R.B., Pereira L.B., Medeiros E.F., Filgueiras P.R., et al. Analysis of the influence of carbon dioxide and nitrogen gases on the stability of heavy oil-water emulsions. *Fuel*. 2024;369:131696. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131696.

15. Nebogina N.A., Prozorova I.V., Yudina N.V. Influence of water cut degree of oil and mineralization of an aqueous phase of water-oil emulsions on structure of natural oil emulsifiers. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*. 2016;12:10-15. (In Russian). EDN: XDZTBN.

16. Gertsen M.M., Dmitrieva E.D. Ability of humic acids of peats to stabilize oil and petroleum product emulsions. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2020;3:103-111. (In Russian). DOI: 10.26456/vtchem2020.3.11. EDN: RKTNWU.

17. Grechishcheva N.Yu., Korolev A.M., Zavorotny V.L., Starodubtseva K.A., Ali M.S. Stabilization of oil-in-water emulsions with highly dispersed mineral particles: biodegradation and toxic effect on aquatic organisms. *ChemChemTech*. 2023;66(2):23-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729. EDN: DFLBJA.

18. Zeigman Yu.V., Belenkova N.G., Sergeev V.V. Experimental research of stability of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2017;9(5):36-52. (In Russian). DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52. EDN: ZMQNET.

19. Dmitrieva A.Yu., Musabirov M.Kh., Baturin N.I. Development and study of the physicochemical properties of acidhydrocarbon emulsion systems for complex SCR carbonate reservoirs. *Exposition Oil & Gas*. 2020;1:50-55. (In Russian). DOI: 10.24411/2076-6785-2019-10067. EDN: KWXQFJ.

20. Nebogina N.A., Litvinets I.V., Prozorova I.V. Influence of formation conditions on structurally-mechanical properties of water-oil emulsions. *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*. 2018;3:67-78. (In Russian). DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.06. EDN: YARSYP.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матиенко Ольга Ивановна,
к.х.н., старший преподаватель,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ olga_pomazkina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6731-4253

Филатова Елена Геннадьевна,
к.т.н., доцент, доцент,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
efila@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-3387-2089

Чебунин Вадим Андреевич,
лаборант,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
wadim.tschebunin@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0001-4404-5572

Вклад авторов

О.И. Матиенко – обработка и интерпретация экспериментальных данных.
Е.Г. Филатова – разработка концепции исследования, обсуждение результатов исследования, формирование выводов.
В.А. Чебунин – проведение экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.04.2024.
Одобрена после рецензирования 08.06.2024.
Принята к публикации 15.06.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga I. Matienko,
Cand. Sci. (Chemical), Senior Lecturer,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ olga_pomazkina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6731-4253

Elena G. Filatova,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
efila@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-3387-2089

Vadim A. Tschebunin,
Laboratory Assistant,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
wadim.tschebunin@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0001-4404-5572

Contribution of the authors

Olga I. Matienko – experimental data processing and interpretation.
Elena G. Filatova – research concept development, results discussion, conclusions.
Vadim A. Chebunin – conducting the experiments.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.04.2024.
Approved after reviewing 08.06.2024.
Accepted for publication 15.06.2024.

Уважаемые читатели!

Приглашаем Вас к активному творческому сотрудничеству по научным направлениям:

- Химические науки
- Физико-химическая биология
- Химическая технология

Журнал «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» включен в перечень рецензируемых научных изданий (Перечень ВАК) и следующие базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), ВИНИТИ РАН, система Российского индекса научного цитирования, представлен в электронной библиотеке Cyberleninka, Directory of Open Access Journals (DOAJ) и описан в Ulrich's Periodicals Directory.

Публикациям журнала присваивается DOI (Digital object identifier).

Редколлегия

Dear readers!

We would like to invite you to creative cooperation in the fields:

- Chemical Sciences
- Physical-Chemical and General Biology
- Chemical Technology

The Journal "Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya" is included in the list of journals which are regarded as academic publications by the State Commission for Academic Degrees and Titles (VAK). The Journal also is indexing in Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), VINITI Database (Referativnyi Zhurnal), Russian Science Citation Index, included in the digital scientific library Cyberleninka, Directory of Open Access Journals (DOAJ) and is described in Ulrich's Periodicals Directory.

Publications are assigned a DOI (Digital object identifier).

Editorial Board

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

Том 14 N 2 (49) 2024

12+

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHENISTRY AND BIOTECHNOLOGY

Volume 14 No. 2 (49) 2024

Редактор Ф.А. Посысоева

Перевод на английский язык:
А.В. Квеглис, Н.Г. Попова, David Mossop (PhD), Е.А. Привалова

Верстка Т.С. Жевлакова

Дата выхода в свет 28.06.2024. Формат 60 x 90 / 8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 19.
Тираж 500 экз. Зак. 36. Поз. плана 5н.

Отпечатано в типографии издательства
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Адрес типографии:
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83А

Издание распространяется бесплатно
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83