

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

12+

Том 15 N 1

2025



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

**Прикладная химия
и биотехнология**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия
и биотехнология

Том 15 N 1 (52) 2025



ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ
Том 15 N 1 (52) 2025

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:

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

Заместитель главного редактора:

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

Члены редакционной коллегии:

Базарнова Ю.Г. д.т.н., профессор, директор Высшей школы биотехнологии и пищевых производств Института биомедицинских систем и биотехнологий ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» (Санкт-Петербург, Россия)

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

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

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

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

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

Гао Эньцзюнь профессор, заведующий лабораторией координационной химии Шеньянского института химической технологии (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 (Москва, Россия)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ответственный секретарь:

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

Журнал основан в 2011

Периодичность издания – ежеквартально

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство ПИ № ФС77-62814 от 18 августа 2015

Подписной индекс в ООО «Урал-Пресс» – 41903

Адрес ООО «Урал-Пресс»: 620026, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 130

Учредитель и издатель:

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

Издательство:

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

Адрес редакции:

Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Е-211

E-mail: biochem@istu.edu

**PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY
IZVESTIYA VUZOV
PRIKLADNAYA KHIMIYA I BIOTEKHNOLOGIYA
Volume 15 No. 1 (52) 2025**

EDITORIAL BOARD

Editor in Chief

Sergei N. Evstafev

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

Julia G. Bazarnova

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Director of the Higher School of Biotechnology and Food Technologies, Institute of Biomedical Systems and Biotechnology, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

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 quarterly

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

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Пусенкова Л.И., Ласточкина О.В. Повышение урожайности и качества клубней картофеля путем предпосадочной инокуляции оздоровленных гидропонных миниклубней эндоспорными бактериями <i>Bacillus subtilis</i>	6
Васильев И.А., Кареева М.С., Маркова Ю.А., Петрушин И.С. Влияние активности микроорганизмов, выделенных из ризосферы <i>Hedysarum zundukii</i> , на рост и развитие растений пшеницы.....	17
Михайлова Е.В., Палкина И.М., Слинкин А.А. Молокосвертывающая активность экстрактов волосовидных корней <i>Withania coagulans</i>	24
Матвеева Е.А., Кузнецова В.Е., Усманов Р.Т., Самульцев Д.О., Беловежец Л.А. Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины.....	32
Федотов П.А., Любушкина И.В. Влияние состава питательной среды и физиологического состояния экспланта на процессы формирования и развития каллусов у озимой и яровой пшеницы <i>Triticum aestivum</i> L.	42
Кулуев Б.Р., Петровичев А.Н., Бари Г.Т. Гидропонное выращивание кок-сагыза и крым-сагыза на торфяном субстрате для получения натурального каучука.....	51
Задорина И.И., Тризна Е.Ю., Каюмов А.Р. Оценка эффективности комплекса томатной пасты и клюквенного сока как антибактериального средства.....	60
Рюмин М.Б., Лопатовская О.Г., Стом Д.И., Чеснокова А.Н., Сутормин О.С., Купчинский А.Б., Алферов С.В., Петрова Ю.Ю., Есимсиитова З.Б., Федина В.В., Артеменко Ю.В. Изменение некоторых агрофизических характеристик нефтезагрязненных почв после их обработки растворами полисорбата-80.....	67
Сизых М.Р., Батоева А.А., Асеев Д.Г. Фотоактивация окислительной деструкции и минерализации цефтриаксона излучением эксилампы.....	82

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Пуревсурен Б., Намхайноров Ж., Батбилэг С., Жаргалмаа С. Исследование характеристик некоторых высокосортных углей Монголии и получение активированного угля на их основе (на англ. яз.).....	92
Руденко Е.Ю. Создание адсорбента на основе отработанного кизельгура для очистки воды от нефти.....	104
Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О. Гелеобразование в водных растворах оксиэтилированных нонилфенолов.....	112
Тубельцева А.Д., Иванова Л.В., Лисечко О.А. Синтез и исследование функциональных свойств азотсодержащих производных алкенилянтарной кислоты в дизельных топливах разного состава.....	119
Аюрова О.Ж., Корнопольцев В.Н., Ковтунец Е.В., Неводов М.А., Павлова Э.Т., Гармаев Б.З. Самоармированные полимерные композиты на основе политетрафторэтилена.....	128

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Никифорова А.П., Позняковский В.М. Изучение антибиотикорезистентности молочнокислых бактерий <i>Lactobacillus sakei</i>	137
--	-----

CONTENTS

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Pusenkova L.I., Lastochkina O.V. Improving the yield and quality of potato tubers through preplant inoculation of healthy hydroponic minitubers with <i>Bacillus subtilis</i> endophytic bacteria.....	6
Vasilev I.A., Karepova M.S., Markova Yu.A., Petrushin I.S. Effect of microorganisms isolated from the rhizosphere of <i>Hedysarum zundukii</i> on wheat growth and development.....	17
Mikhaylova E.V., Palkina I.M., Slinkin A.A. Milk-clotting activity of <i>Withania coagulans</i> hairy root extracts..	24
Matveeva E.A., Kuznetsova V.E., Usmanov R.T., Samultsev D.O., Belovezhets L.A. Study of partial copper salt of polyacrylic acid as a wood antiseptic.....	32
Fedotov P.A., Lyubushkina I.V. Effect of culture medium and physiological state of the explant on callus formation and development in winter and spring wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.).....	42
Kuluev B.R., Petrovichev A.N., Bari G.T. Hydroponic cultivation of kok-saghyz and krim-saghyz on a peat substrate for natural rubber production.....	51
Zadorina I.I., Trizna E.Y., Kayumov A.R. Effectiveness of a mixture of tomato paste and cranberry juice as an antibacterial agent.....	60
Ryumin M.B., Lopatovskaya O.G., Stom D.I., Chesnokova A.N., Sutormin O.S., Kupchinsky A.B., Alferov S.V., Petrova Yu.Yu., Yessimsitova Z.B., Fedina V.V., Artemenko Yu.V. Changes in some agrophysical characteristics of oil-contaminated soils following their washing with polysorbate 80 solutions.....	67
Sizykh M.R., Batoeva A.A., Aseev D.G. Photoactivation of oxidative degradation and mineralization of ceftriaxone with excilamp radiation.....	82

CHEMICAL TECHNOLOGY

Purevsuren B., Namkhainorov J., Batbileg S., Jargalmaa S. Investigation on characterization of some high rank coals from Mongolia and preparation of coal derived activated carbon on their bases.....	92
Rudenko E.Yu. Creation of an adsorbent from spent diatomaceous earth tailored to purify water from oil....	104
Zholnerkevich V.I., Shrubok A.O. Gelation in the aqueous solutions of oxyethylated nonylphenols.....	112
Tubeltseva A.D., Ivanova L.V., Lisechko O.A. Synthesis of nitrogen-containing derivatives of alkenyl succinic acid and their functional properties in diesel fuels of different compositions.....	119
Ayurova O.Zh., Kornopol'tsev V.N., Kovtunets E.V., Nevodov M.A., Pavlova E.T., Garmaev B.Z. Self-reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene.....	128

BRIEF COMMUNICATION

Nikiforova A.P., Poznyakovskiy V.M. Antibiotic resistance of <i>Latilactobacillus sakei</i> lactic acid bacteria.....	137
--	------------



Повышение урожайности и качества клубней картофеля путем предпосадочной инокуляции оздоровленных гидропонных миниклубней эндофитными бактериями *Bacillus subtilis*

Л.И. Пусенкова*✉, О.В. Ласточкина**

*Башкирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Российская Федерация

**Институт биохимии и генетики – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Российская Федерация

Аннотация. Целью работы являлось изучение влияния предпосадочной инокуляции семенных клубней (оздоровленных гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлиты) эндофитной бактерией *Bacillus subtilis* 10-4 на урожайность и качество (фитонутриентный состав) клубней картофеля. В ходе проведенного исследования показано, что при способе инокуляции гидропонных миниклубней и суперэлиты количество клубней на 1 куст картофеля превышало контроль на 35%, урожайность – на 68,5 и 16,7% соответственно, также формировалось больше клубней товарного качества по сравнению с контролем как по количеству, так и по массе. Предобработка клубней эндофитом не оказала влияния на накопление крахмала в клубнях, выращенных из миниклубней и суперэлиты, однако снижала содержание редуцирующих сахаров на 57 и 11%, способствовала более интенсивному накоплению витамина С до 24 и 19%, а также суммы антоцианов до 64 и 67%, соответственно по сравнению с контролем. Содержание азота в клубнях, выращенных из бактериализованных миниклубней и суперэлиты, увеличилось на 15 и 9%, фосфора – на 42 и 15%, калия – на 10 и 7%, меди – на 13 и 8%, железа – на 10 и 6% соответственно по сравнению с контролем без обработки. Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о более эффективном повышении урожайности и существенном улучшении фитонутриентного состава клубней (особенно по содержанию фосфора, меди) при использовании для предпосевной инокуляции оздоровленных гидропонных миниклубней в сравнении с клубнями репродукции суперэлиты.

Ключевые слова: эндофитные бактерии, картофель, аскорбиновая кислота, антоцианы, макро- микроэлементы, фосфор, медь

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-26-00262 (<https://rscf.ru/project/23-26-00262/>).

Для цитирования: Пусенкова Л.И., Ласточкина О.В. Повышение урожайности и качества клубней картофеля путем предпосадочной инокуляции оздоровленных гидропонных миниклубней эндофитными бактериями *Bacillus subtilis* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 6–16. DOI: 10.21285/achb.963. EDN: DROPGY.

Improving the yield and quality of potato tubers through preplant inoculation of healthy hydroponic minitubers with *Bacillus subtilis* endophytic bacteria

Liudmila I. Pusenkova*✉, Oksana V. Lastochkina**

*Bashkir Research Institute of Agriculture, Ufa Federal Research Centre RAS, Ufa, Russian Federation

**Institute of Biochemistry and Genetics, Ufa Federal Research Centre RAS, Ufa, Russian Federation

Abstract. The study was aimed at examining how the preplant inoculation of seed tubers (healthy hydroponic minitubers and super elite reproductive tubers) with *Bacillus subtilis* 10-4 endophytic bacteria affects the yield and quality (phytonutrient composition) of potato tubers. It was shown that with the inoculation of hydroponic minitubers and super elite tubers, the number of tubers per one potato plant exceeded control by 35%; the yield exceeded control by 68.5 and 16.7%, respectively. In addition, more tubers of marketable quality were obtained in terms of both number and weight as compared to control. The pretreatment of tubers with endophyte had no effect on starch accumulation in the tubers grown from minitubers and super elite reproductive tubers while decreasing the content of reducing sugars by 57 and 11% and promoting a more intensive accumulation of vitamin C (up to 24 and 19%), as well as anthocyanins up to 64 and 67%, as compared to control. The nitrogen content of tubers grown from bacterized minitubers and super elite tubers increased by 15 and 9% as compared to untreated control; phosphorus content, by 42 and 15%; potassium content, by 10 and 7%; copper content, by 13 and 8%; iron content, by 10 and 6%, respectively. The study results indicate that the use of healthy hydroponic minitubers for preplant inoculation provides a more effective yield increase and a significant improvement in the phytonutrient composition of tubers (especially in terms of phosphorus and copper content) as compared to super elite reproductive tubers.

Keywords: endophytic bacteria, potato, ascorbic acid, anthocyanins, macronutrients, micronutrients, phosphorus, copper

Funding. The Russian Science Foundation (grant no. 23-26-00262; <https://rscf.ru/project/23-26-00262/>) supported the study.

For citation: Pusenkova L.I., Lastochkina O.V. Improving the yield and quality of potato tubers through preplant inoculation of healthy hydroponic minitubers with *Bacillus subtilis* endophytic bacteria. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):6-16. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.963. EDN: DROPGY.

ВВЕДЕНИЕ

Картофель (*Solanum tuberosum* L., семейство Пасленовые) является одной из основных и наиболее производимых продовольственных культур в мире (после кукурузы, пшеницы и риса)¹. Клубни картофеля представляют собой ценный источник углеводов, главным образом крахмала, а также высококачественного белка, макро- и микроэлементов и биологически активных веществ [1]. Как наиболее потребляемая культура в мире, картофель служит доступным источником витаминов С, В1, В3, В6, пантотеновой и фолиевой кислот, рибофлавина, минералов, таких как калий, магний, фосфор, железо, а также антиоксидантов (фенольные кислоты, антоцианы, каротиноиды и др.) в питании человека. Крупнейшими производителями картофеля в мире являются Китай, Индия и Россия [1]. Ожидается, что в течение следующих двух десятилетий население Земли будет расти в среднем примерно на 100 млн человек в год¹.

В связи с этим ключевой задачей считается обеспечение продовольственной безопасности нынешнего и будущих поколений путем повышения урожайности и качества клубней картофеля при одновременном сохранении природных ресурсов¹ [1].

Урожайность и качество клубней картофеля зависят от ряда факторов: сортовых характеристик, качества семенного материала, климатических условий и технологии выращивания. Применение качественного посадочного материала является основным условием высокодоходного картофелеводства, обеспечивая 25–30%, а в неблагоприятных условиях 50% прироста урожая, и в значительной мере решает проблемы снижения его потерь [2]. Клональное микроразмножение растений *in vitro* и последующее их выращивание с использованием аэропонных или гидропонных систем позволяет получать семенные миниклубни, свободные от всех видов патогенов. Данные миниклубни затем высаживают на

¹ World food and agriculture – statistical yearbook 2022 // Openknowledge.fao.org. Режим доступа: <https://www.fao.org/3/cc2211en/cc2211en.pdf> (дата обращения: 27.02.2025).

поля для получения основных семян, однако, несмотря на стерильность и отсутствие болезней, они быстро заселяются различными почвенными микробами, в том числе фитопатогенами, то есть возбудителями болезней. Это может негативно сказаться на физиологии растений, урожайности и качестве клубней, а также на их сохранности после сбора урожая. Таким образом, классический метод производства семенных клубней недостаточен для удовлетворения потребностей производителей картофеля, поскольку он вынуждает их год за годом использовать зараженный и испорченный семенной материал. Негативное влияние на рост, развитие и урожайность культуры оказывают различные стрессовые факторы, такие как засуха, высокие температуры, уровень обеспеченности элементами минерального питания, поражение растений вредителями и болезнями вирусной, бактериальной, грибной, этиологии во всех стадиях своего онтогенеза. Без применения средств защиты потери урожая от возбудителей болезней могут достигать 80–90%, причем как во время вегетации, так и в период последующего хранения полученного урожая [3]. Высококачественные семена клубней должны обеспечивать выращивание здоровых и крепких культур в течение всего вегетационного периода, а также во время послеуборочного хранения и в ходе получения последующих поколений. В таких случаях эффективным может оказаться заселение изначально стерильных семенных миникубней полезными эндофитными бактериями, такими как *Bacillus subtilis*, общепризнанными как безопасные микроорганизмы для использования в пищевой промышленности. Стимулирующее рост и защитное действие эндофитных бактерий *B. subtilis* хорошо изучено у различных видов растений в условиях различных биотических и абиотических стрессов. Показано, что предпосадочная обработка клубней микробиологическими препаратами на основе эндофитных бактерий положительно влияет на урожайность картофеля [4–6]. К примеру, эндофиты *Bacillus* sp. X20, *Bacillus thuringiensis* W65 увеличивали урожай клубней и значительно снижали развитие болезней [4, 7]. Большинство исследований было сосредоточено на применении эндофитов с использованием таких методов, как предпосевная инокуляция нестерильных семян или инокуляция вегетирующих растений с помощью опрыскивания, при этом оценка в первую очередь была сосредоточена на росте и общей урожайности. Несмотря на прогресс в этой области, остается много вопросов относительно взаимодействия между эндофитными бактериями и растениями картофеля, а также оптимальных условий их использования, что затрудняет разработку коммерческих продуктов. Несмотря на растущий интерес к применению эндофитов для повышения урожайности и устойчивости растений, практически не изученными остаются вопросы касательно подходящего способа их применения и влияния на показатели качества, фитонутриентный состав и пищевую ценность получаемой продукции.

В связи с вышесказанным целью проведенного исследования заключалась в сравнительном анализе влияния предпосадочной обработки семенных клубней картофеля, а именно оздоровленных (без патогенов) гидропонных миникубней и клубней репродукции

суперэлита эндофитной бактерией *B. subtilis* (штамм 10-4) на урожайность клубней и параметры их качества (крахмал, редуцирующие сахара, сухие вещества, макро- и микроэлементы, витамины С, В, антоцианы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в условиях Предуральской степной зоны Республики Башкортостан (Чишминский район). Объектами исследования служили растения и клубни картофеля сорта Башкирский, выращенные из предобработанных штаммом *B. subtilis* 10-4 (из коллекции Башкирского научно-исследовательского института сельского хозяйства Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа, Россия) оздоровленных гидропонных миникубней и клубней репродукции суперэлита. Оздоровленные клубни получали путем микрклонального размножения исходных здоровых растений в лабораторных условиях и последующего выращивания регенерантов на гидропонике, что обеспечивает получение большого количества компактных свободных от болезней и вредителей посадочных клубней. Клубни репродукции суперэлита были предоставлены лабораторией картофелеводства Башкирского научно-исследовательского института сельского хозяйства Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Для закладки полевого опыта оздоровленные гидропонные миникубни и клубни репродукции суперэлита инокулировали суспензионной культурой *B. subtilis* 10-4 с титром 10^8 КОЕ/мл и водой (контроль) методом погружения, далее суспензионная культура сливалась и клубни подсушивались на воздухе при комнатной температуре в течение 2 дней с последующей их высадкой в поле. Почва опытного участка представляла собой чернозем выщелоченный тяжелосуглинистого гранулометрического состава. Агрохимическая характеристика пахотного слоя почвы была следующей: pH_{KCl} – 7,1, содержание гумуса (по Тюрину) – 7,4%, подвижных форм фосфора и калия – 10,7 и 17,9 мг/100 г почвы соответственно. Посадка клубней в предварительно нарезанные гребни была проведена 15 мая. Делянки 70×35 см размещали рандомизированно в четырехкратной повторности. Площадь учетной делянки равнялась 27 м². Уборку проводили в первой декаде сентября сплошным методом, поделяночно.

Эффективность изучаемого эндофитного штамма *B. subtilis* 10-4 оценивали по массе урожая и его товарности. Влияние предобработок растений эндофитом на показатели качества клубней картофеля оценивали через 7 дней после уборки.

Содержание крахмала и общего сухого вещества оценивали по удельному весу клубней картофеля в воздухе и воде [8, 9].

Содержание редуцирующих сахаров определяли спектрофотометрическим методом, основанном на их способности давать окрашенные соединения с 3,5-динитросалициловой кислотой [8].

Содержание витаминов С и В₁ определяли по методу, основанному на извлечении свободных форм витаминов, разделении, идентификации и определении их массовых долей методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105М» («Люмэкс», Россия). Детектирование аскорбиновой кислоты (витамина С) проводили по собственному поглощению при длине волны 254 нм,

витаминов группы В – при длинах волн 200 и 267 нм (методика ООО «Люмэкс-маркетинг» М 04-72-2011²).

Общее содержание антоцианов определяли в перидерме свежесобранных клубней при длине волны 530 нм с помощью УФ-спектрофотометра u-Violet DB (SILab, Китай). Образцы растительных тканей (1 г) экстрагировали кислотнo-этанольным растворителем (5 мл) (95% C₂H₆O / 1,5N HCl (85:15)) в течение 24 ч при температуре 4 °С в темноте. Концентрацию антоцианов выражали в миллиграммах на 100 грамм сырой массы [10].

Суммарное содержание флавоноидов определяли спектрофотометрическим методом, основанном на реакции комплексообразования с алюминием [11].

Содержание макроэлементов (азота, фосфора и калия) оценивали по ГОСТ 13496.4-93³, ГОСТ 26657-97⁴ и ГОСТ 30504-97⁵ соответственно.

Содержание микроэлементов (марганца, меди, цинка, железа и кобальта) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии по ГОСТ Р 56372-2015⁶. Образцы растений (клубни, 1 г) помещали в муфельную печь на 20 ч при температуре 550 °С. Затем полученную золу инкубировали с 0,1 М HNO₃ (50 мл) и фильтровали. Содержание микроэлементов (марганца, меди, цинка, железа и кобальта) в отфильтрованных экстрактах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Shimadzu AA-6300 (Shimadzu, Япония) с электротермическим распылителем GFA EX-7. Содержание макро- и микроэлементов выражали в процентах и в миллиграммах на килограмм соответственно.

Все физиолого-биохимические анализы проводились в двух биологических и трех аналитических повторностях. Статистический анализ проводился с использованием компьютерной программы Statistica 6.0 (StatSoft Inc., США). На рисунке и в таблицах показаны средние значения (*M*) и их стандартные отклонения ($\pm SD$) при $p \leq 0,05$.

Известно, что бактериальные эндофиты способствуют росту растений, синтезируя фитогормоны, включая индол-3 уксусную кислоту (ИУК), цитокинины и гиббереллины, или регулируя уровень эндогенных гормонов в растениях [12].

В наших полевых экспериментах предпосадочная обработка миниклубней и клубней репродукции суперэлиты эндофитом активизировала ростовые процессы в начальный период вегетации, что способствовало более раннему появлению всходов и наступлению основных фаз онтогенеза растений: всхожесть (на 8 июня 2023 года) в контроле составила 40%, в варианте с

инокуляцией миниклубней – 58%, суперэлиты – 49%, что на 43 и 23% соответственно выше, чем в контроле; к 12 июля 2023 года в фазе бутонизации в контроле находилось 58% растений, тогда как в варианте инокуляции миниклубней – 71%, суперэлиты – 62%; в фазе цветения в контроле находилось 8,8% растений, в варианте инокуляции миниклубней – 24%, суперэлиты – 20%. Это указывает на то, что процессы в обработанных эндофитом вариантах (миниклубни и суперэлиты) протекали быстрее и опережали развитие контрольных растений.

Поскольку заселенные эндофитами растения за счет активной колонизации внутренних тканей и последующего благоприятного биохимического и физиологического воздействия на них, как правило, более устойчивы к заболеваниям и дают высокие урожаи [13, 14], нами были изучены параметры продуктивности картофеля при способах предпосевной инокуляции эндофитом *B. subtilis* 10-4 оздоровленных гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлиты. Условия вегетационного периода 2023 года были неблагоприятны для закладки и формирования урожая картофеля. Неустойчивый характер погоды, почвенная засуха и недостаток влаги (36–55% от нормы) в период клубнеобразования сказался на формировании продуктивности растений картофеля. Гидротермический коэффициент вегетационного периода составил 0,56–0,61, что соответствует засушливым условиям. Несмотря на аномально засушливые погодные условия вегетационного периода, растения картофеля из инокулированных эндофитом миниклубней и клубней репродукции суперэлиты формировали мощные стебли и хорошо развитую листовую поверхность до 0,4–0,5 м² на куст. Анализ показателей продуктивности обнаружил, что при инокуляции *B. subtilis* 10-4 миниклубней на один куст сформировалось 4,2 шт. клубней, суперэлиты – 6,5 шт., что на 35% больше контроля (3,1 и 4,8 шт. соответственно). Продуктивность одного растения из инокулированных эндофитом миниклубней составила 209 г/куст, суперэлиты – 253 г/куст, что на 68,5 и 16,7% выше контроля без обработок (124 и 253 г/куст соответственно). При этом в инокулированных эндофитом вариантах сформировалось больше клубней товарного качества по сравнению с контролем как по количеству, так и по массе (табл. 1).

Доминирующим фактором при формировании качественных показателей картофеля, в том числе его антиоксидантных свойств, являются гидротермические условия, складывающиеся в течение вегетационного периода. В литературе имеются сведения о том, что

² Методика М 04-72-2011. Определение свободных форм водорастворимых витаминов в премиксах и витаминных смесях // Lumex.ru. Режим доступа: https://www.lumex.ru/metodics/22ARU03.13.03-1_vitamins_premixtures.pdf (дата обращения: 27.02.2025).

³ ГОСТ 13496.4-93. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина. М.: Стандартинформ, 2011. 17 с.

⁴ ГОСТ 26657-97. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения содержания фосфора. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. 12 с.

⁵ ГОСТ 30504-97. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. 11 с.

⁶ ГОСТ 56372-2015. Комбикорма, концентраты и премиксы. Определение массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2020. 19 с.

Таблица 1. Влияние предпосадочной инокуляции семенных клубней – оздоровленных гидропонных миникубней (I) и клубней репродукции суперэлита (II) – эндофитной бактерией *Bacillus subtilis* 10-4 на продуктивность и структуру урожая картофеля сорта Башкирский

Table 1. Effect of pre-planting inoculation of seed tubers – hydroponic healthy minitubers (I) and reproduction of superelite (II) – with endophytic bacterium *Bacillus subtilis* 10-4 on the productivity and crop structure of potato cv. Bashkirski

Вариант обработки	Количество клубней на 1 растение, шт./куст	Масса клубней на 1 растение, г/куст	Количество товарных клубней, шт./куст	Масса товарных клубней, г/куст
I				
Контроль	3,1±0,4	124,0±17	1,2±0,2	89,0±15
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	4,2±0,4	209,0±20	1,4±0,2	119,0±17
II				
Контроль	4,8±0,3	253,2±14	1,8±0,2	162,8±16
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	6,5±0,5	295,0±25	2,4±0,4	187,5±28

ростстимулирующие бактерии влияют на активность фотосинтеза [15], что, в свою очередь, способствует синтезу и накоплению крахмала – важнейшего показателя качества клубней. В нашем эксперименте предпосадочная обработка эндофитом *B. subtilis* 10-4 не оказала существенного влияния на накопление крахмала и сухого вещества при использовании способа предпосевной инокуляции миникубней и клубней репродукции суперэлита, вместе с тем отмечена тенденция к повышению антоцианов (табл. 2).

Помимо того, что картофель имеет питательную ценность, он является консолидированным источником функциональных ингредиентов – витаминов группы В, С, Е, а также различных полифенолов и фенольных кислот [16], повышенный интерес к которым проявляется в последние годы ввиду многочисленных доказательств положительной роли антиоксидантов в реакциях, защищающих не только растения, но и человека от окислительного стресса. Важнейшим природным антиоксидантом, содержащимся в картофеле, является витамин С (аскорбиновая кислота). Кроме того, что этот витамин растения синтезируют для своей защиты от различных стрессовых ситуаций, он также выступает важным показателем качества товарной продукции, в частности клубней картофеля [17], поскольку поддерживает иммунную систему человека, играет важную роль в качестве кофактора фермента во многих метаболических функциях. Полифенольные соединения картофеля образуются в растениях в качестве вторичных метаболитов и служат естественным фактором защиты от вредителей и патогенной микрофлоры [18]. Антоцианы предотвращают перекисное окисление липидов

и поддерживают целостность мембран, что замедляет старение клеток и может играть важную роль в улучшении качества овощей после сбора урожая [19]. Поскольку содержание вышеперечисленных вторичных низкомолекулярных антиоксидантов зависит от сорта, условий выращивания, агротехнических мероприятий, изучено влияние предобработки эндофитом *B. subtilis* 10-4 на их накопление в клубнях.

Установлено, что предпосадочная инокуляция миникубней и клубней репродукции суперэлита эндофитом способствовала более интенсивному накоплению витамина С в урожае клубней до 24 и 19%, а также суммы антоцианов до 64 и 67% соответственно по сравнению с контролем. Кроме того, в клубнях картофеля, выращенных из инокулированных эндофитом семенных клубней репродукции суперэлита, обнаружен витамин В1 в количестве 4,9 мг% (в контроле – 0,75 мг%). Несмотря на то что инокуляция эндофитом не оказала достоверно значимых изменений в содержании фенольных соединений, обращает на себя внимание тот факт, что в клубнях, выращенных из миникубней (I), количественное содержание этих соединений было в 2 раз выше в сравнении с суперэлитой (II) (см. табл. 2).

Стимулирующие рост растений ризобактерии способствуют растворению минеральных фосфатов и других питательных веществ, повышают устойчивость к стрессам, стабилизируют почвенные агрегаты и улучшают структуру почвы и содержание органических веществ, а также удерживают больше почвенного органического азота и других питательных веществ в системе растение – почва, тем самым снижая потребность в азотных и фосфорных удобрениях [20]. Поскольку к началу нашего

Таблица 2. Влияние предпосадочной инокуляции семенных клубней – оздоровленных гидропонных миникубней (I) и клубней репродукции суперэлита (II) – эндофитной бактерией *Bacillus subtilis* 10-4 на качество клубней

Table 2. Effect of pre-planting inoculation of seed tubers – hydroponic healthy minitubers (I) and reproduction of superelite (II) – with endophytic bacterium *Bacillus subtilis* 10-4 on the quality of tubers

Вариант обработки	Сухое вещество, %	Крахмал, %	Редуцирующие сахара, %	Витамины, мг%		Антоцианы, мг%	Сумма фенольных соединений, мг%
				С	В		
I							
Контроль	21,8±0,9	16,2±0,4	0,30±0,02	62,5±0,5	–	2,05±0,07	225,2±15
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	22,7±0,7	16,9±0,4	0,13±0,01	77,4±0,5	–	3,36±0,03	239,4±16
II							
Контроль	21,7±0,9	15,9±0,7	0,46±0,02	58,4±0,9	0,75±0,04	1,98±0,07	119,5±10
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	22,3±0,7	16,5±0,4	0,41±0,01	69,3±0,5	4,9±0,4	3,31±0,03	123,3±9

исследования мы не нашли в доступной литературе информации о влиянии эндофитных бактерий *B. subtilis* на содержание основных макро- и микроэлементов в растениях и клубнях картофеля, выращенных в полевых условиях, научный интерес представляло определение их количества в урожае клубней.

Полученные результаты показывают, что эндофитный штамм *B. subtilis* 10-4 приводил к увеличению содержания макроэлементов (азота, фосфора, калия) как в оздоровленных гидропонных миниклубнях, так и в клубнях репродукции суперэлита при использовании предпосадочного способа инокуляции (рисунок). Так, содержание азота в клубнях, выращенных из инокулированных эндофитом гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлита, увеличилось на 15 и 9% соответственно по сравнению с контролем.

Обращает на себя внимание в целом низкий уровень содержания фосфора и калия в клубнях, причиной которого, возможно, является закрепление их в почве в необменной форме и переход в недоступное для растений состояние, обусловленное сильным иссушением почвы вследствие продолжительной засухи в период вегетации. Вместе с тем содержание фосфора в клубнях, полученных из инокулированных эндофитом гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлита, увеличилось на 42 и 15%, калия – на 10 и 7% соответственно по сравнению с контролем.

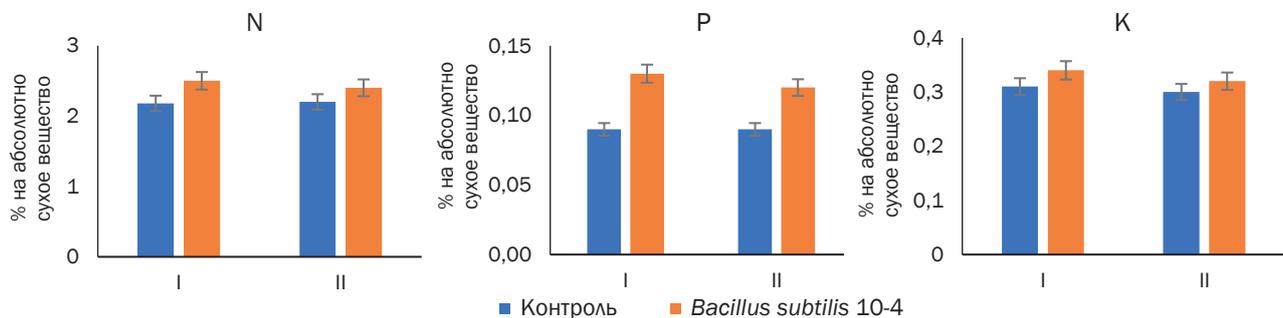
По результатам исследований выявлено, что в клубнях, выращенных из инокулированных миниклубней и клубней

репродукции суперэлита, повышалось содержание микроэлементов: меди – на 13 и 8%, железа – на 10 и 6% соответственно по сравнению с контролем без обработки (табл. 3).

Следует отметить, что характер выявленных изменений в содержании макро- и микроэлементов в клубнях картофеля (см. табл. 2, 3) согласуется с результатами вегетационных экспериментов, проведенных в лаборатории в контролируемых условиях [21]. Вместе с тем уровень накопления изученных фитонутриентов оказался более выраженным в полевых условиях, причем использование способа обработки эндофитом *B. subtilis* 10-4 гидропонных миниклубней было более эффективным в сравнении с клубнями репродукции суперэлита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Штаммы эндофитных бактерий применяются для инокуляции семян, так как уменьшают влияние биотических и абиотических факторов благодаря активной колонизации внутренних тканей и последующему положительному биохимическому и физиологическому воздействию на растение. Находясь в эндосфере, эндофиты имеют существенное преимущество перед организмами, обитающими в ризосфере и филлосфере, за счет стабильного pH, влажности, потока питательных веществ и отсутствия конкуренции со стороны большого числа микроорганизмов [22]. Для оценки вклада предпосадочной инокуляции оздоровленных гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлита бактерией *B. sub-*



Влияние предпосадочной инокуляции семенных клубней – оздоровленных гидропонных миниклубней (I) и клубней репродукции суперэлита (II) – эндофитной бактерией *Bacillus subtilis* 10-4 на содержание макроэлементов в клубнях картофеля

Effect of pre-planting inoculation of seed tubers – hydroponic healthy minitubers (I) and reproduction of superelite (II) – with endophytic bacterium *Bacillus subtilis* 10-4 on the content of macronutrients in potato tubers

Таблица 3. Влияние предпосадочной инокуляции семенных клубней – оздоровленных гидропонных миниклубней (I) и клубней репродукции суперэлита (II) – эндофитной бактерией *Bacillus subtilis* 10-4 на содержание микроэлементов в клубнях картофеля

Table 3. Effect of pre-planting inoculation of seed tubers – hydroponic healthy minitubers (I) and reproduction of superelite (II) – with endophytic bacterium *Bacillus subtilis* 10-4 on the content of micronutrients in potato tubers

Вариант обработки	Содержание элемента, мг/кг				
	Марганец	Медь	Цинк	Железо	Кобальт
I					
Контроль	4,32±0,22	1,59±0,09	15,97±0,29	0,48±0,02	0,0201±0,0059
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	4,33±0,18	1,80±0,05	15,16±0,19	0,53±0,01	0,0196±0,0058
II					
Контроль	4,30±0,22	1,58±0,09	15,96±0,29	0,47±0,02	0,0201±0,0059
<i>Bacillus subtilis</i> 10-4	4,13±0,18	1,70±0,05	15,88±0,19	0,50±0,01	0,0181±0,0058

tilis 10-4 были оценены морфологические параметры и продуктивность растений, а также качество клубней.

Выявленная способность *B. subtilis* 10-4 усиливать рост надземной части растений, вероятно, связана с продукцией эндофитом ИУК, сидерофоров, фиксацией атмосферного азота [23] и улучшением поступления воды и усвоения питательных веществ растениями из почвы. Имеются сведения об усилении роста за счет увеличения высоты растений и/или биомассы при инокуляции бактериальными эндофитами, способными продуцировать ИУК [24–28]. Следует отметить, что в других исследованиях, проведенных в полевых условиях с применением эндофитных бактерий *Bacillus* sp. X20 и *Bacillus thuringiensis* W65, не было выявлено изменений в продолжительности фаз от всходов до цветения, тогда как продолжительность цветения увеличивалась (на 8–13 дней) по сравнению с контролем [7]. Выявленное в нашей работе отсутствие различий в высоте бактеризованных и контрольных растений во второй половине вегетации согласуется с результатами других исследований [7, 29].

Сравнительный анализ показал, что инокуляция *B. subtilis* 10-4 обеспечила закладку большего количества клубней на один куст по сравнению с необработанным контролем на 35% как гидропонных миниклубней, так и клубней репродукции суперэлита, что согласуется с результатами полевых экспериментов, проведенных нами ранее на сорте Удача [5]. Выявлена высокая отзывчивость на инокуляцию оздоровленных гидропонных миниклубней эндофитом: увеличение продуктивности до 68,5% (в варианте суперэлита – до 16,7%) по сравнению с необработанным контролем, что, очевидно, связано с исходным микробиомом, который в случае клубней репродукции суперэлита, выращенных в почве, включает спектр микроорганизмов, в том числе патогенных. Анализ фракционного состава урожая клубней показал, что в инокулированных *B. subtilis* 10-4 вариантах (миниклубни и клубни репродукции суперэлита) увеличивалась доля товарных клубней по количеству на 17 и 33%, по массе – на 34 и 15% соответственно, что согласуется с данными исследований на других сортах картофеля в различных почвенно-климатических условиях [7, 30].

Положительным аспектом полученных результатов исследований является не только повышение продуктивности бактеризованных растений картофеля в засушливых условиях по сравнению с контролем, но и улучшение качества выращенных клубней.

Предпосадочная обработка гидропонных миниклубней и клубней репродукции суперэлита эндофитом не повлияла на накопление массовой доли сухого вещества и крахмала в клубнях. Вместе с тем содержание редуцирующих сахаров в урожае клубней снижалось на 57 и 11% по сравнению с контролем в вариантах обработки миниклубней и суперэлита соответственно (см. табл. 2). Это может быть обусловлено тем, что эндофиты, колонизируя внутренние ткани клубней [31, 32], могут питаться сахарами. Наименьшее содержание редуцирующих сахаров (0,13%) обнаружено в клубнях, выращенных из предобработанных оздоровленных гидропонных миниклубней, что определяет их пригодность к промышленной переработке, поскольку низкая массовая доля редуцирующих сахаров в картофеле позволяет предотвратить потемнение конечного продукта и появ-

ление горького привкуса, которые негативно влияют на восприятие потребителем [33].

Механизмы повышения содержания витамина С до 24 и 19% и антоцианов до 64 и 67% при способах инокуляции миниклубней и клубней репродукции суперэлита, возможно, могут включать индуцированное эндофитом улучшение поглощения и усвоения питательных веществ, экспрессию генов, связанных с путями биосинтеза витамина С и антоцианов [34]. Кроме того, *B. subtilis* также может запускать сигнальные пути и активировать специфические ферменты, участвующие в синтезе витамина С и антоцианов [34, 35]. Эти результаты помимо повышения питательной ценности могут также свидетельствовать о повышенной устойчивости колонизированных эндофитом растений к возможным стрессовым ситуациям. Полученные результаты согласуются с данными других исследований [5, 14, 32], а также результатами вегетационных опытов в контролируемых условиях [21]. Необходимо отметить, что эндофиты не оказали существенного влияния на суммарное содержание флавоноидов, однако обращает на себя внимание тот факт, что их концентрация в клубнях первого полевого поколения, выращенных из миниклубней, была в 2 раза выше в сравнении с клубнями репродукции суперэлита, что свидетельствует об их большей антиоксидантной активности, поскольку в литературе широко описана антиоксидантная роль полифенолов [16].

Выявленное в эксперименте увеличение содержания макроэлементов (азота, фосфора, калия) в урожае предобработанных клубней по сравнению с контролем свидетельствует о том, что эндофиты улучшают обмен веществ в растениях, его использование и утилизацию в клубнях картофеля. Вероятно, бактериальные эндофиты выделяют сидерофоры и растворяют фосфор в почве, инициируя симбиотические взаимодействия с растениями-хозяевами [36, 37].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предобработка семенных клубней (особенно гидропонных миниклубней) эндофитным штаммом *B. subtilis* 10-4 приводила к увеличению содержания меди в выращенных клубнях, что, вероятно, связано со способностью эндофита продуцировать метаболиты, ответственные за улучшение биодоступности и усвоения этого вещества. Известно, что микроэлементы, включая медь, играют важную роль в метаболизме обменных процессов растений и человека: растениям они необходимы для функционирования большого количества ферментов, участвующих в фотосинтезе, дыхании, в организме выполняют многие защитные функции. Кроме того, медь способствует образованию лигнина, то есть более быстрому формированию прочной кожуры, выполняющей барьерные функции.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что предпосадочная инокуляция семенных клубней – как оздоровленных гидропонных миниклубней, так и клубней репродукции суперэлита – эндофитом *B. subtilis* 10-4 повышает урожайность и качественные показатели клубней, включая питательные вещества (азот, фосфор, калий), такой микроэлемент, как медь, витамин С и антоцианы, а также снижает содержание редуцирующих сахаров без существенного влияния на высоту растений, содержания крахмала и общего сухого вещества в собранных клубнях.

При этом максимальные показатели достигаются при использовании для предпосевной инокуляции эндодитом *B. subtilis* 10-4 оздоровленных гидропонных миниклубней, что может быть эффективным агротехническим приемом, позволяющим дополнительно улучшить продуктивность культуры и проявить полезные свойства микробного биоинокулянта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных данных свидетельствует об эффективности использования способа предпосадочной инокуляции (обогащения) семенных клубней картофеля (оздоровленных гидропонных миниклубней

и клубней репродукции суперэлита) эндодитной бактерией *B. subtilis* 10-4 для одновременного повышения урожайности клубней, их потребительских свойств и пищевой ценности путем положительной регуляции накопления фитонутриентов. Вместе с тем наибольшая эффективность достигается при использовании оздоровленных гидропонных миниклубней для предпосадочной инокуляции *B. subtilis* 10-4, что имеет большой потенциал для использования в качестве недорогостоящего и экологичного способа получения улучшенного высококачественного семенного материала и повышенного урожая обогащенных питательными веществами клубней картофеля.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shen C., Sun J.B., Wu J.Z., Zhou X.Y. World potato production, consumption and trade pattern and evolution analysis // Shandong Agricultural Sciences. 2021. Vol. 2. P. 127–132. DOI: 10.14083/j.issn.1001-4942.2021.02.024.
2. Жукова М.И., Середа Г.М., Зубкевич О.Н., Конопацкая М.В., Халаева В.И., Иванчук Н.Н. Фитосанитарный аспект испытания сортовых и семенных качеств картофеля // Защита и карантин растений. 2013. N 4. С. 13–18. EDN: PXWXND.
3. Хютти А.В., Кузнецов А.А. Влияние протравителей на комплекс возбудителей болезней картофеля и товарные качества семенного материала // Защита картофеля. 2020. N 1. С. 33–34. EDN: YTBHGK.
4. Chebotar V.K., Zaplatkin A.N., Komarova O.V., Baganova M.E., Chizhevskaya E.P., Polunin N.I., et al. Endophytic bacteria for development of microbiological preparations for increasing productivity and protection of new potato varieties // Research on Crops. 2021. Vol. 22. P. 104–107. DOI: 10.31830/2348-7542.2021.025.
5. Пусенкова Л.И., Гарипова С.Р., Ласточкина О.В., Федорова К.А., Марданшин И.С. Влияние эндодитных бактерий *Bacillus subtilis* на урожай, качество клубней и послеуборочные болезни картофеля // Агротехнический вестник. 2021. N 5. С. 73–79. DOI: 10.24412/1029-2551-2021-5-013. EDN: OJKKLR.
6. Song J., Kong Z.-Q., Zhang D.-D., Chen J.-Y., Dai X.-F., Li R. Rhizosphere microbiomes of potato cultivated under *Bacillus subtilis* treatment influence the quality of potato tubers // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Vol. 22. P. 12065. DOI: 10.3390/ijms222112065.
7. Чеботарь В.К., Заплаткин А.Н., Балакина С.В., Гаджиев Н.М., Лебедева В.А., Хютти А.В. [и др.]. Урожайность и поражаемость картофеля ризоктониозом и фитофторозом под влиянием эндодитных бактерий *Bacillus thuringiensis* W65 и *Bacillus amyloliquefaciens* P20 // Сельскохозяйственная биология. 2023. Т. 58. N 3. С. 429–446. DOI: 10.15389/agrobiol.2023.3.429rus. EDN: JRKYAE.
8. Vasanthan T., Bergthaller W., Driedger D., Yeung J., Sporus P. Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties // Food Research International. 1999. Vol. 32. P. 355–365.
9. Widmann N., Goian M., Ianculov I., Dumbravă D., Moldovan C. Method to starch content determination from plants by specific weight // Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies. 2008. Vol. 41, no. 1. P. 814–818.
10. Islam M.Z., Lee Y.-T., Mele M.A., Choi I.-L., Kang H.-M. The effect of phosphorus and root zone temperature on anthocyanin of red romaine lettuce // Agronomy. 2019. Vol. 9, no. 2. P. 47. DOI: 10.3390/agronomy9020047.
11. Garg D., Shaikh A., Muley A., Marar T. *In-vitro* antioxidant activity and phytochemical analysis in extracts of *Hibiscus rosa-sinensis* stem and leaves // Free Radical and Antioxidants. 2012. Vol. 2, no. 3. P. 41–46. DOI: 10.5530/ax.2012.3.6.
12. Haroim P.R., van Overbeek L.S., Berg G., Pirttilä A.M., Compant S., Campisano A., et al. The hidden world within plants: ecological and evolutionary considerations for defining functioning of microbial endophytes // Microbiology and Molecular Biology Reviews. 2015. Vol. 79, no. 3. P. 293–320. DOI: 10.1128/MMBR.00050-14.
13. Уромова И.П., Козлов А.В. Влияние биопрепаратов на продуктивность и качество картофеля // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. N 5. С. 77–81. EDN: HTOGWX.
14. Чеботарь В.К., Щербаков А.В., Щербакова Е.Н., Масленникова С.Н., Заплаткин А.Н., Мальфанова Н.В. Эндодитные бактерии как перспективный биотехнологический ресурс и их разнообразие // Сельскохозяйственная биология. 2015. Т. 50. N 5. С. 648–654. DOI: 10.15389/agrobiol.2015.5.648rus. EDN: UXSMT.
15. Stefan M., Munteanu N., Stoleru V., Mihasan M., Hritcu L. Seed inoculation with lant growth promoting rhizobacteria enhances photosynthesis and yield of runner bean (*Phaseolus coccineus* L.) // Scientia Horticulturae. 2013. Vol. 151. P. 22–29. DOI: 10.1016/j.scienta.2012.12.006.
16. Kim J., Soh S.-Y., Bae H., Nam S.-Y. Antioxidant and phenolic contents in potatoes (*Solanum tuberosum* L.) and micropropagated potatoes // Applied Biological Chemistry. 2019. Vol. 62. P. 17. DOI: 10.1186/s13765-019-0422-8.
17. Верховцева Н.В., Лукьянова М.В., Кочетков И.М., Кубарев Е.Н. Оценка воздействия препаратов с физиологически активными свойствами на антиоксидантные свойства картофеля *Solanum tuberosum* L. (на примере аскорбиновой кислоты) // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2023. N 2. С. 56–62. DOI: 10.55959/MSU0137-0944-17-2023-78-2-56-62. EDN: AFALRF.
18. Uluwaduge D.I. Glycoalkaloids, bitter tasting toxicants in potatoes: a review // International Journal of Food Science and Nutrition. 2018. Vol. 3, no. 4. P. 188–193.
19. Jiao Y., Jiang Y., Zhai W., Yang Z. Studies on antioxidant capacity of anthocyanin extract from purple sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) // African Journal of Biotechnology. 2012. Vol. 11, no. 27. P. 7046–7054. DOI: 10.5897/AJB11.3859.

20. Hayat R., Ali S., Amara U., Khalid R., Ahmed I. Soil beneficial bacteria and their role in plant growth promotion: a review // *Annals of Microbiology*. 2010. Vol. 60. P. 579–598 DOI: 10.1007/s13213-010-0117-1.
21. Pusenkova L., Lastochkina O., Ercişli S. The potential of hydroponic seed minituber enrichment with the endophyte *Bacillus subtilis* for improving the yield components and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.) // *Agriculture*. 2023. Vol. 13, no. 8. P. 1626. DOI: 10.3390/agriculture13081626.
22. Compant S., Duffy B., Nowak J., Clément C., Barka E.A. Use of plant growthpromoting bacteria for biocontrol of plant diseases: principles, mechanisms of action, and future prospects // *Applied and Environmental Microbiology*. 2005. Vol. 71, no. 9. P. 4951–4959 DOI: 10.1128/AEM.71.9.4951-4959.2005.
23. Lastochkina O., Aliniaiefard S., Garshina D., Garipova S., Pusenkova L., Allagulova Ch., et al. Seed priming with endophytic *Bacillus subtilis* strain-specifically improves growth of *Phaseolus vulgaris* plants under normal and salinity conditions and exerts anti-stress effect through induced lignin deposition in roots and decreased oxidative and osmotic damages // *Journal of Plant Physiology*. 2021. Vol. 263. P. 153462. DOI: 10.1016/j.jplph.2021.153462.
24. Shi Y., Lou K., Li C. Promotion of plant growth by phytohormone-producing endophytic microbes of sugar beet // *Biology and Fertility of Soils*. 2009. Vol. 45. P. 645–653. DOI: 10.1007/s00374-009-0376-9.
25. Xin G., Zhang G., Kang J.W., Staley J.T., Doty S.L. A diazotrophic, indole-3-acetic acid-producing endophyte from wild cottonwood // *Biology and Fertility of Soils*. 2009. Vol. 45. P. 669–674. DOI: 10.1007/s00374-009-0377-8.
26. Khan Z., Rho H., Firincieli A., Hung S.H., Luna V., Masciarelli O., et al. Growth enhancement and drought tolerance of hybrid poplar upon inoculation with endophyte consortia // *Current Plant Biology*. 2016. Vol. 6. P. 38–47. DOI: 10.1016/j.cpb.2016.08.001.
27. Santoyo G., Moreno-Hagelsieb G., del Carmen Orozco-Mosqueda M., Glick B.R. Plant growth-promoting bacterial endophytes // *Microbiological Research*. 2016. Vol. 183. P. 92–99. DOI: 10.1016/j.micres.2015.11.008.
28. Barra P.J., Inostroza N.G., Acuña J.J., Mora M.L., Crowley D.E., Jorquera M.A. Formulation of bacterial consortia from avocado (*Persea americana* Mill.) and their effect on growth, biomass and superoxide dismutase activity of wheat seedlings under salt stress // *Applied Soil Ecology*. 2016. Vol. 102. P. 80–91. DOI: 10.1016/j.apsoil.2016.02.014.
29. Деревягина М.К., Васильева С.В., Зейрук В.Н., Белов Г.Л. Биологическая и химическая защита картофеля от болезней // *Агробиохимический вестник*. 2018. N 5. С. 65–68. DOI: 10.24411/0235-2516-2018-10049. EDN: YJBFRT.
30. Новикова И.И., Титова Ю.А., Бойкова И.В., Зейрук В.Н., Краснобаева И.А. Биологическая эффективность новых биопрепаратов на основе микробов-антагонистов для контроля возбудителей болезней картофеля при вегетации и хранении клубней // *Биотехнология*. 2017. Т. 33. N 6. С. 68–76. DOI: 10.21519/0234-2758-2017-33-6-68-76. EDN: YMVEAK.
31. Lastochkina O., Pusenkova L., Garshina D., Yuldashev R., Shpirnaya I., Kasnak C., et al. The effect of endophytic bacteria *Bacillus subtilis* and salicylic acid on some resistance and quality traits of stored *Solanum tuberosum* L. tubers infected with *Fusarium dry rot* // *Plants*. 2020. Vol. 9, no. 6. P. 738. DOI: 10.3390/plants9060738.
32. Lastochkina O., Pusenkova L., Garshina D., Kasnak C., Palamutoglu R., Shpirnaya I., et al. Improving the biocontrol potential of endophytic bacteria *Bacillus subtilis* with salicylic acid against *Phytophthora infestans*-caused postharvest potato tuber late blight and impact on stored tubers quality // *Horticulturae*. 2022. Vol. 8. P. 117. DOI: 10.3390/horticulturae8020117.
33. Пшеченков К.А., Мальцев С.В. Оценка сортов картофеля селекции ВНИИКС на пригодность к промпереработке // *Защита картофеля*. 2011. N 1. С. 38–40. EDN: VEPATZ.
34. Поливанова О.Б., Гинс Е.М. Антиоксидантная активность пигментированного картофеля (*Solanum tuberosum* L.), содержание антоцианов, их биосинтез и физиологическая роль // *Овощи России*. 2019. N 6. С. 84–90. DOI: 10.18619/2072-9146-2019-6-84-90. EDN: ITVJJO.
35. Guo J., Han W., Wang M.-H. Ultraviolet and environmental stresses involved in the induction and regulation of anthocyanin biosynthesis: a review // *African Journal of Biotechnology*. 2008. Vol. 7. P. 4966–4972.
36. Gamalero E., Glick B.R. Mechanisms used by plant growth-promoting bacteria // *Bacteria in agrobiology. Plant nutrient management* / ed. D.K.K. Maheshwari. Berlin: Springer, 2011. P. 17–46. DOI: 10.1007/978-3-642-21061-7_2.
37. Ahmed E., Holmström S.J.M. Siderophores in environmental research: roles and applications // *Microbial Biotechnology*. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 196–208. DOI: 10.1111/1751-7915.12117.

REFERENCES

1. Shen C., Sun J.B., Wu J.Z., Zhou X.Y. World potato production, consumption and trade pattern and evolution analysis. *Shandong Agricultural Sciences*. 2021;2:127-132. (In Chinese). DOI: 10.14083/j.issn.1001-4942.2021.02.024.
2. Zhukova M.I., Sereda G.M., Zubkevich O.N., Konopatskaya M.V., Khalaeva V.I., Ivanchuk N.N. Phytosanitary aspect of testing varietal and seed qualities of potatoes. *Zashchita i karantin rastenii*. 2013;4:13-18. (In Russian). EDN: PXWXND.
3. Khyutti A.V., Kuznetsov A.A. Effect of seed dressers on the complex of pathogens of potato diseases and commercial qualities of seed material. *Zashchita kartofelya*. 2020;1:33-34. (In Russian). EDN: YTBHGK.
4. Chebotar V.K., Zaplatkin A.N., Komarova O.V., Baganova M.E., Chizhevskaya E.P., Polunin N.I., et al. Endophytic bacteria for development of microbiological preparations for increasing productivity and protection of new potato varieties. *Research on Crops*. 2021;22:104-107. DOI: 10.31830/2348-7542.2021.025.
5. Pusenkova L.I., Garipova S.R., Lastochkina O.V., Fedorova K.A., Mardanshin I.S. Influence of endophytic bacteria *Bacillus subtilis* on harvest, quality of tubers and post-harvest diseases of potato. *Agrochemical Herald*. 2021;5:73-79. (In Russian). DOI: 10.24412/1029-2551-2021-5-013. EDN: OJKKLR.
6. Song J., Kong Z.-Q., Zhang D.-D., Chen J.-Y., Dai X.-F., Li R. Rhizosphere microbiomes of potato cultivated under *Bacillus subtilis* treatment influence the quality of potato tubers. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22:12065. DOI: 10.3390/ijms222112065.
7. Chebotar V.K., Zaplatkin A.N., Balakina S.V., Gadzhiev N.M., Lebedeva V.A., Khiutti A.V., et al. The effect

- of endophytic bacteria *Bacillus thuringiensis* W65 and *B. amyloliquefaciens* P20 on the yield and the incidence of potato rhizoctoniosis and late blight. *Agricultural Biology*. 2023;58(3):429-446. (In Russian). DOI: 10.15389/agrobiology.2023.3.429rus. EDN: JRKYAE.
8. Vasanthan T., Bergthaller W., Driedger D., Yeung J., Sporus P. Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties. *Food Research International*. 1999;32:355-365.
9. Widmann N., Goian M., Ianculov I., Dumbravă D., Moldovan C. Method to starch content determination from plants by specific weight. *Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies*. 2008;41(1):814-818.
10. Islam M.Z., Lee Y.-T., Mele M.A., Choi I.-L., Kang H.-M. The effect of phosphorus and root zone temperature on anthocyanin of red romaine lettuce. *Agronomy*. 2019;9(2):47. DOI: 10.3390/agronomy9020047.
11. Garg D., Shaikh A., Muley A., Marar T. *In-vitro* antioxidant activity and phytochemical analysis in extracts of *Hibiscus rosa-sinensis* stem and leaves. *Free Radical and Antioxidants*. 2012;2(3):41-46. DOI: 10.5530/ax.2012.3.6.
12. Haroim P.R., van Overbeek L.S., Berg G., Pirttilä A.M., Compant S., Campisano A., et al. The hidden world within plants: ecological and evolutionary considerations for defining functioning of microbial endophytes. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2015;79(3):293-320. DOI: 10.1128/MMBR.00050-14.
13. Uromova I.P., Kozlov A.V. Effect of biopreparations on productivity and quality of potatoes. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2020;5:77-81. (In Russian). EDN: HTOGWX.
14. Chebotar' V.K., Shcherbakov A.V., Shcherbakova E.N., Maslennikova S.N., Zaplatkin A.N., Mal'fanova N.V. Biodiversity of endophytic bacteria as a promising biotechnological resource. *Agricultural Biology*. 2015;50(5):648-654. (In Russian). DOI: 10.15389/agrobiology.2015.5.648rus. EDN: UXRMT.
15. Stefan M., Munteanu N., Stoleru V., Mihasan M., Hritcu L. Seed inoculation with lant growth promoting rhizobacteria enhances photosynthesis and yield of runner bean (*Phaseolus coccineus* L.). *Scientia Horticulturae*. 2013;151:22-29. DOI: 10.1016/j.scienta.2012.12.006.
16. Kim J., Soh S.Y., Bae H., Nam S.-Y. Antioxidant and phenolic contents in potatoes (*Solanum tuberosum* L.) and micropropagated potatoes. *Applied Biological Chemistry*. 2019;62:17. DOI: 10.1186/s13765-019-0422-8.
17. Verkhovtseva N.V., Lukyanova M.V., Kochetkov I.M., Kubarev E.N. Evaluation of the effect of drugs with physiologically active properties on the antioxidant properties of potato *Solanum tuberosum* L. (using ascorbic acid as an example). *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 17. Pochvedovedenie*. 2023;2:56-62. (In Russian). DOI: 10.55959/MSU0137-0944-17-2023-78-2-56-62. EDN: AFALRF.
18. Uluwaduge D.I. Glycoalkaloids, bitter tasting toxins in potatoes: a review. *International Journal of Food Science and Nutrition*. 2018;3(4):188-193.
19. Jiao Y., Jiang Y., Zhai W., Yang Z. Studies on antioxidant capacity of anthocyanin extract from purple sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). *African Journal of Biotechnology*. 2012;11(27):7046-7054. DOI: 10.5897/AJB11.3859.
20. Hayat R., Ali S., Amara U., Khalid R., Ahmed I. Soil beneficial bacteria and their role in plant growth promotion: a review. *Annals of Microbiology*. 2010;60:579-598. DOI: 10.1007/s13213-010-0117-1.
21. Pusenkova L., Lastochkina O., Ercişli S. The potential of hydroponic seed minituber enrichment with the endophyte *Bacillus subtilis* for improving the yield components and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.). *Agriculture*. 2023;13(8):1626. DOI: 10.3390/agriculture13081626.
22. Compant S., Duffy B., Nowak J., Clément C., Barka E.A. Use of plant growthpromoting bacteria for biocontrol of plant diseases: principles, mechanisms of action, and future prospects. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005;71(9):4951-4959. DOI: 10.1128/AEM.71.9.4951-4959.2005.
23. Lastochkina O., Aliniaiefard S., Garshina D., Garipova S., Pusenkova L., Allagulova Ch., et al. Seed priming with endophytic *Bacillus subtilis* strain-specifically improves growth of *Phaseolus vulgaris* plants under normal and salinity conditions and exerts anti-stress effect through induced lignin deposition in roots and decreased oxidative and osmotic damages. *Journal of Plant Physiology*. 2021;263:153462. DOI: 10.1016/j.jplph.2021.153462.
24. Shi Y., Lou K., Li C. Promotion of plant growth by phytohormone-producing endophytic microbes of sugar beet. *Biology and Fertility of Soils*. 2009;45:645-653. DOI: 10.1007/s00374-009-0376-9.
25. Xin G., Zhang G., Kang J.W., Staley J.T., Doty S.L. A diazotrophic, indole-3-acetic acid-producing endophyte from wild cottonwood. *Biology and Fertility of Soils*. 2009;45:669-674. DOI: 10.1007/s00374-009-0377-8.
26. Khan Z., Rho H., Firrincieli A., Hung S.H., Luna V., Masciarelli O., et al. Growth enhancement and drought tolerance of hybrid poplar upon inoculation with endophyte consortia. *Current Plant Biology*. 2016;6:38-47. DOI: 10.1016/j.cpb.2016.08.001.
27. Santoyo G., Moreno-Hagelsieb G., del Carmen Orozco-Mosqueda M., Glick B.R. Plant growth-promoting bacterial endophytes. *Microbiological Research*. 2016;183:92-99. DOI: 10.1016/j.micres.2015.11.008.
28. Barra P.J., Inostroza N.G., Acuña J.J., Mora M.L., Crowley D.E., Jorquera M.A. Formulation of bacterial consortia from avocado (*Persea americana* Mill.) and their effect on growth, biomass and superoxide dismutase activity of wheat seedlings under salt stress. *Applied Soil Ecology*. 2016;102:80-91. DOI: 10.1016/j.apsoil.2016.02.014.
29. Derevyagina M.K., Vasilyeva S.V., Zeyruk V.N., Belov G.L. Biological and chemical protection of potato from diseases. *Agrochemical Herald*. 2018;5:65-68. (In Russian). DOI: 10.24411/0235-2516-2018-10049. EDN: YJBFRZ.
30. Novikova I.I., Titova Yu.A., Boikova I.V., Zeiruk V.N., Krasnobayeva I.L. Biological efficiency of new biopreparations based on antagonistic microbes in control of potato pathogens during plant vegetation and tuber storage. *Biotekhnologiya*. 2017;33(6):68-76. (In Russian). DOI: 10.21519/0234-2758-2017-33-6-68-76. EDN: YMVEAK.
31. Lastochkina O., Pusenkova L., Garshina D., Yuldashev R., Shpirnaya I., Kasnak C., et al. The effect of endophytic bacteria *Bacillus subtilis* and salicylic acid on some resistance and quality traits of stored *Solanum tuberosum* L. tubers infected with *Fusarium* dry rot. *Plants*. 2020;9(6):738. DOI: 10.3390/plants9060738.
32. Lastochkina O., Pusenkova L., Garshina D., Kasnak C., Palamutoglu R., Shpirnaya I., Mardanshin I., Maksimov I. Improving the biocontrol potential of endophytic bacteria *Bacillus subtilis* with salicylic acid against *Phytophthora infestans*-caused postharvest potato tuber

late blight and impact on stored tubers quality. *Horticulturae*. 2022;8:117. DOI: 10.3390/horticulturae8020117.

33. Pshechenkov K.A., Mal'tsev S.V. Evaluation of potato varieties bred by VNIKH for suitability for industrial processing. *Zashchita kartofelya*. 2011;1:38-40. (In Russian). EDN: VEPATZ.

34. Polivanova O.B., Gins E.M. Antioxidant activity of potatoes (*Solanum tuberosum* L.) and anthocyanin content, its biosynthesis and physiological role. *Vegetable crops of Russia*. 2019;6:84-90. (In Russian). DOI: 10.18619/2072-9146-2019-6-84-90. EDN: ITVJJO.

35. Guo J., Han W., Wang M.-H. Ultraviolet and environmental stresses involved in the induction and regulation of anthocyanin biosynthesis: a review. *African Journal of Biotechnology*. 2008;7:4966-4972.

36. Gamalero E., Glick B.R. Mechanisms used by plant growth-promoting bacteria. In: Maheshwari D.K.K. (ed.). *Bacteria in agrobiolology. Plant nutrient management*. Berlin: Springer; 2011, p. 17-46. DOI: 10.1007/978-3-642-21061-7_2.

37. Ahmed E., Holmström S.J.M. Siderophores in environmental research: roles and applications. *Microbial Biotechnology*. 2014;7(3):196-208. DOI: 10.1111/1751-7915.12117.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пусенкова Людмила Ивановна,

к.с.-х.н., ведущий научный сотрудник,
Башкирский научно-исследовательский
институт сельского хозяйства – обособленное
структурное подразделение Уфимского
федерального исследовательского центра РАН,
450059, г. Уфа, ул. Рихарда Зорге, 19,
Российская Федерация,
✉ L.Pusenkova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6341-0486>

Ласточкина Оксана Владимировна,

к.б.н., старший научный сотрудник,
Институт биохимии и генетики – обособленное
структурное подразделение Уфимского
федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, Проспект Октября, 71,
Российская Федерация,
oksanaibg@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3398-1493>

Вклад авторов

Л.И. Пусенкова – разработка концепции,
разработка методологии, получение
финансирования, научное руководство,
проведение исследования, формальный
анализ, валидация результатов, визуализация,
написание черновика рукописи.
О.В. Ласточкина – разработка концепции,
разработка методологии, проведение
исследования, формальный анализ,
визуализация, редактирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 05.08.2024.
Одобрена после рецензирования 26.09.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ludmila Pusenkova,

Cand. Sci. (Agriculture), Leading Researcher,
Bashkir Research Institute of Agriculture,
Ufa Federal Research Centre RAS,
9, Rikhard Zorge St., Ufa, 450059,
Russian Federation,
✉ L.Pusenkova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6341-0486>

Oksana Lastochkina,

Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Institute of Biochemistry and Genetics,
Ufa Federal Research Centre RAS,
71, Oktyabrya Ave., Ufa, 450054,
Russian Federation,
oksanaibg@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3398-1493>

Contribution of the authors

Liudmila I. Pusenkova – conceptualization,
methodology, funding acquisition, supervision,
investigation, formal analysis, validation,
visualization, writing – original draft.
Oksana V. Lastochkina – conceptualization,
methodology, investigation, formal analysis,
visualization, writing – editing.

Conflict of interest

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 05.08.2024.
Approved after reviewing 26.09.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.

Научная статья
УДК 579.262
EDN: WZTRIV
DOI: 10.21285/achb.958



Влияние активности микроорганизмов, выделенных из ризосферы *Hedysarum zundukii*, на рост и развитие растений пшеницы

И.А. Васильев, М.С. Карепова, Ю.А. Маркова✉, И.С. Петрушин

Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. В настоящее время исследования бактерий, стимулирующих рост растений, являются актуальными. Ризобактерии способствуют развитию корневой системы, росту растений, улучшают доступность питательных веществ, защищают от болезней, подавляя рост фитопатогенов. Создание новых биопрепаратов на основе местных штаммов ризобактерий, стимулирующих рост растений, является перспективным направлением в агрономии и представляет теоретический и практический интерес. Местные штаммы обладают более высокой адаптивностью к специфическим условиям окружающей среды по сравнению с зарубежными аналогами. Именно такими свойствами, по нашему мнению, должны обладать микроорганизмы из ризосферы эндемика Приольхонья (Ольхонский район Иркутской области, Россия) копеечника зундукского (*Hedysarum zundukii*), произрастающего в условиях высокой инсоляции и низкого уровня осадков. Цель проведенного исследования заключалась в изучении влияния ризосферных микроорганизмов, выделенных из *Hedysarum zundukii*, на рост и развитие пшеницы в нормальных условиях и в условиях дефицита воды. В результате проведенной работы установлено, что активность микроорганизмов положительно влияет на рост и развитие пшеницы. При этом при засухе положительное воздействие исследуемых микроорганизмов на растения усиливалось. При обработке семян пшеницы штаммом *Bacillus* sp. Hz 7 стимулирующее воздействие на рост корней возрастало на 8%. При обработке штаммом *Streptomyces* sp. Hz 21 оно увеличилось с 19 до 31%, использование штамма *Pseudomonas* sp. Hz 19 способствовало увеличению корнеобразования на 16%. Полученные результаты подчеркивают потенциал ризосферных микроорганизмов для повышения устойчивости сельскохозяйственных культур к стрессовым условиям.

Ключевые слова: ризосферные микроорганизмы, индолилуксусная кислота, биопрепарат, засуха, пшеница

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-26-00204.

Для цитирования: Васильев И.А., Карепова М.С., Маркова Ю.А., Петрушин И.С. Влияние активности микроорганизмов, выделенных из ризосферы *Hedysarum zundukii*, на рост и развитие растений пшеницы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 17–23. DOI: 10.21285/achb.958. EDN: WZTRIV.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Effect of microorganisms isolated from the rhizosphere of *Hedysarum zundukii* on wheat growth and development

Ilya A. Vasilev, Marina S. Karepova, Yuliya A. Markova✉, Ivan S. Petrushin

Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Studies on bacteria stimulating plant growth are currently relevant. Rhizobacteria are known to promote root system development and plant growth, improve nutrient availability, and protect against diseases by inhibiting the growth of phytopathogens. The creation of new biopreparations from local plant-growth-promoting rhizobacteria strains

© Васильев И.А., Карепова М.С., Маркова Ю.А., Петрушин И.С., 2025

constitutes a promising direction for agronomy and is of theoretical and practical interest. Local strains exhibit higher adaptability to specific environmental conditions than their foreign counterparts. We believe that such properties should be exhibited by microorganisms from the rhizosphere of *Hedysarum zundukii*, an endemic to the Olkhon region, growing under high insolation and low precipitation conditions (Olkhonsky District, Irkutsk Oblast, Russia). The conducted study was aimed at examining the effect produced by the rhizosphere microorganisms of *Hedysarum zundukii* on wheat growth and development under normal and water deficit conditions. The conducted study revealed that microbial activity has a positive effect on wheat growth and development. Noteworthy is that the positive effect of analyzed microorganisms on plants was enhanced under drought conditions. When wheat seeds were treated with *Bacillus* sp. strain Hz 7, an 8% increase in root growth stimulation was observed. In the case of *Streptomyces* sp. Hz 21, this effect increased from 19 to 31%; the use of *Pseudomonas* sp. strain Hz 19 contributed to a 16% increase in root formation. The obtained results indicate the potential of rhizosphere microorganisms for improving the stress tolerance of crops.

Keywords: rhizosphere microorganisms, indolylacetic acid, biopreparation, drought, wheat

Funding. The Russian Science Foundation financially supported this work (project no. 23-26-00204).

For citation: Vasilev I.A., Karepova M.S., Markova Yu.A., Petrushin I.S. Effect of microorganisms isolated from the rhizosphere of *Hedysarum zundukii* on wheat growth and development. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):17-23. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.958. EDN: WZTRIV.

ВВЕДЕНИЕ

Растения, будучи частью экосистемы, находятся в тесном и постоянном контакте с микрофлорой, населяющей поверхность их корней и размножающейся в прикорневом слое почвы [1]. Этот слой, известный как ризосфера, представляет собой уникальную экосистему, где происходит активное взаимодействие между растениями и микроорганизмами. Это взаимодействие приводит к изменениям в составе, качестве и количестве корневых выделений растений, которые, в свою очередь, влияют на микробный компонент [2].

Таким образом, растения посредством корневых выделений формируют состав микробного сообщества в ризосфере [3]. Ризосферные микроорганизмы могут положительно влиять на рост растений, а также играть важную роль их в адаптации к условиям обитания, способствуя выживаемости в неблагоприятных условиях, таких как засуха, загрязнение тяжелыми металлами и полициклическими ароматическими углеводородами, а также заражение фитопатогенами [4].

В последнее время активно изучаются ризосферные бактерии, стимулирующие рост растений [5]. Стимулирующее действие микроорганизмов связывают с тремя основными механизмами: продукцией фитогормонов, регулирующих рост растений, повышением доступности питательных веществ [6], защитой растений от болезней [7]. Способность бактерий синтезировать фитогормоны, такие как ауксины, гиббереллины и цитокинины, описывается в литературе как одна из форм взаимодействия между микрофлорой и растением-хозяином [8, 9]. Одним из наиболее важных прикладных аспектов способности образования индолилуксусной кислоты штаммами является их перспективное использование в агрономических мероприятиях по инокуляции семян и проростков, а также обработке саженцев растений [10]. Эффективность такого воздействия выражается в стимуляции корнеобразования, ускорении прорастания семян и наращивании биомассы [11, 12]. Кроме того, ауксины, вырабатываемые бактериями, могут снижать вредное воздействие различных абиотических стрессов, что в свою очередь увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур [13].

Ризосферные микроорганизмы обладают способностью к превращению органического фосфора в растворимую форму – минерализации фосфора [14]. Повышают

доступность цинка для растений, растворяя его сложные соединения и тем самым устраняя дефицит цинка в растениях [15]. Также повышают доступность железа – одного из основных микроэлементов, играющих важную роль в регулировании клеточных процессов, необходимых для роста и развития растений [16] (хотя железо является четвертым по распространенности элементом на Земле, его доступность для растений очень низка).

Защитные свойства ризобактерий связаны с синтезом биологически активных соединений различной природы: антибиотиков [17], литических ферментов [18, 19] сидерофоров [18]. В связи с этим определенные перспективы имеет использование ризосферных микроорганизмов в сельском хозяйстве для стимуляции роста растений или защиты их от фитопатогенов.

Цель проведенного исследования заключалась в изучении влияния наиболее перспективных бактерий, входящих в состав ризосферы эндемика Прибайкалья копеечника зундукского (*Hedysarum zunduki*), на растения пшеницы сорта Иреть, выращиваемой в условиях нормального и недостаточного увлажнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались штаммы бактерии, которые ранее были выделены из ризосферы *Hedysarum zundukii* Peschkova [20]. Был проведен скрининг штаммов на их способность синтезировать ауксины – одни из самых распространенных в природе фитогормонов. Наибольшую активность в группе ауксинов проявляет индолилуксусная кислота, которая управляет процессами вегетативного роста, цветения и плодоношения растений, а также влияет на фотосинтез, образование пигментов, биосинтез различных метаболитов и устойчивость растений к стрессовым факторам среды. Ауксины определяли на среде 8E [21] с добавлением 2 г/л триптофана. Среду разливали в пробирки по 5 мл, автоклавировали. Затем вносили бактерии и инкубировали в течение 2 суток. Из полученной суспензии отбирали по 1 мл и центрифугировали при 14000 об/мин в течение 10 мин. 500 мкл супернатанта переносили в стерильную пробирку и смешивали с 1 мл реактива Сальковского (FeCl_3 – 1 г, dH_2O – 250 мл, H_2SO_4 (конц.) – 150 мл). Пробирки инкубировали при комнатной температуре в течение 45 мин в темноте. Развитие розовой окраски свидетельствовало о присутствии индолилуксусной кислоты.

Количество синтезируемой индолилуксусной кислоты рассчитывали по калибровочной кривой на основании измерения оптической плотности образцов (планшетный фотометр Bio Rad iMark, Bio Rad Laboratories Inc., США).

Для изучения влияния выделенных штаммов на рост и развитие растений использовали семена яровой пшеницы сорта Иреть. Стерилизованные семена замачивали в суспензии бактерий, содержащей концентрации микроорганизмов от 20×10^3 до 20×10^9 КОЕ/мл. Контролем служили растения, семена которых были замочены в стерильной воде. Затем семена в количестве 35 шт. высевали в контейнеры со стерильным увлажненным песком (60% влагоемкости). Увлажнение почвы проводили путем добавления среды Мурасиге – Скуга перед экспериментом и через каждые 3 дня для создания нормальных условий. Для имитации условий засухи увлажнение проводили однократно только в начале эксперимента. Инкубацию проводили в регулируемой климатической камере Binder KBWF 240 (Binder, Германия) (освещение – 16 ч 30 мин, начало дня – 4:50, окончание – 21:20; дневная температура – 27 °С, ночная – 15 °С, влажность воздуха – 40%). На 14-е сутки анализировали всхожесть, длину надземной и подземной части растений. Для анализа статистических данных использовали программу SigmaPlot v. 12.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было показано, что из ризосферы *H. zundukii* было выделено 57 штаммов, из которых 12 могли солибилизировать фосфаты [20]. В настоящей работе изучали способность штаммов к синтезу индолилуксусной кислоты. Установлено, что данным качеством обладают 19 штаммов: Hz-10, 11, 12, 13, 15, 19, 20-2, 21, 25, 35-2, 35-3, 48, 49, 51, 53, 57, 61, 65, 68-2. Для дальнейшего изучения были выбраны 7 штаммов, обладающих вышеуказанными способностями (табл. 1). Данные штаммы были идентифицированы [20].

Таблица 1. Количество индолилуксусной кислоты, синтезируемое исследуемыми штаммами

Table 1. Amount of indolylacetic acid synthesized by the studied strains

Штамм	Концентрация индолилуксусной кислоты, мг/мл
<i>Mycolicibacterium</i> sp. Hz 35.2	0,065±0,006
<i>Pantoea</i> sp. Hz 68.2	0,071±0,009
<i>Phyllobacterium</i> sp. Hz 48	0,041±0,006
<i>Pseudomonas</i> sp. Hz 19	0,138±0,004
<i>Bacillus</i> sp. Hz 7	Не синтезирует
<i>Streptomyces</i> sp. Hz 21	0,12±0,011
<i>Pseudomonas</i> sp. Hz 11	0,089±0,005

Изучение влияния исследуемых штаммов на рост и развитие растений проводили с использованием растений пшеницы сорта Иреть, выращиваемой в нормальных условиях и в условиях засухи

Штамм *Pseudomonas* sp. Hz 19 в нормальных условиях оказал незначительное влияние на размеры растений (статистически значимой разницы нет (рис. 1, 2)). Вместе с тем отмечено значимое увеличение длины корней в условиях недостатка влаги, которое достигало 16% при концентрации микроорганизмов 20×10^6 КОЕ/мл (рис. 3, 4).

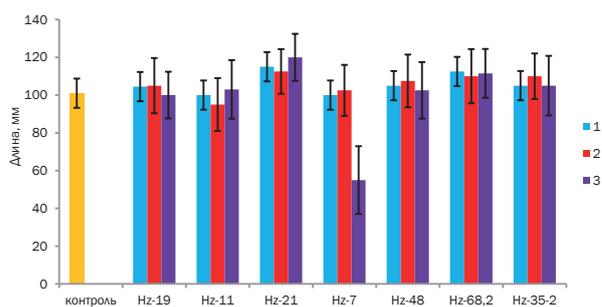


Рис. 1. Длина корней пшеницы, обработанной ризосферными микроорганизмами в различных концентрациях: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/мл, в контрольных условиях ($M \pm \mu$)

Fig. 1. Length of wheat roots treated with rhizospheric microorganisms at various concentrations: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/ml, under control conditions ($M \pm \mu$)

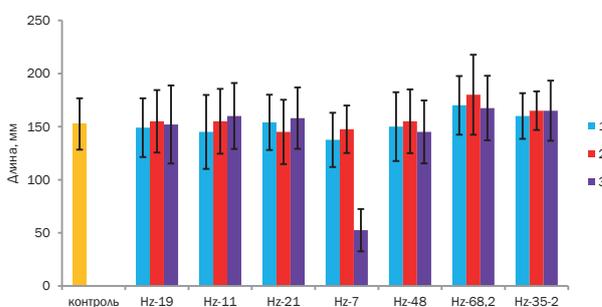


Рис. 2. Длина побегов пшеницы, обработанной ризосферными микроорганизмами в различных концентрациях: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/мл, в контрольных условиях ($M \pm \mu$)

Fig. 2. Length of wheat shoots treated with rhizospheric microorganisms at various concentrations: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/ml, under control conditions ($M \pm \mu$)

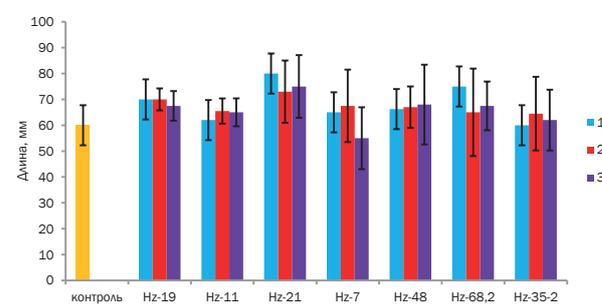


Рис. 3. Длина корней пшеницы, обработанной ризосферными микроорганизмами в различных концентрациях: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/мл, в условиях, имитирующих недостаток воды ($M \pm \mu$)

Fig. 3. Length of wheat roots treated with rhizospheric microorganisms at various concentrations (1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/ml, under conditions simulating water deficiency ($M \pm \mu$))

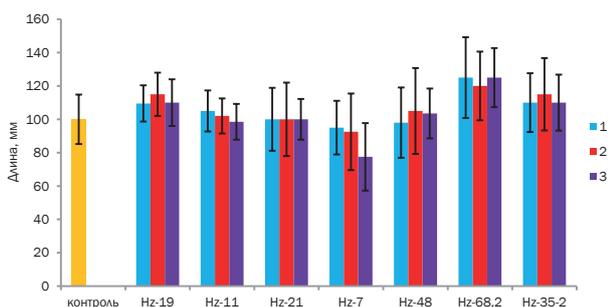


Рис. 4. Длина побегов пшеницы, обработанной ризосферными микроорганизмами в различных концентрациях: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/мл, в условиях, имитирующих недостаток воды ($M \pm \mu$)

Fig. 4. Length of wheat shoots treated with rhizospheric microorganisms at various concentrations: 1 – 20×10^3 ; 2 – 20×10^6 ; 3 – 20×10^9 КОЕ/ml, under conditions simulating water deficiency ($M \pm \mu$)

Штамм *Pseudomonas* sp. Hz 11 не оказал ярко выраженного влияния на рост пшеницы при нормальных условиях. Положительное воздействие на рост корней в условиях имитации засухи составило от 3 до 8%. На всходы статистически значимого воздействия в условиях дефицита влаги также не было обнаружено.

Штамм *Streptomyces* sp. Hz 21 показал способность к стимуляции роста корней пшеницы как в нормальных условиях (11–19%), так и в условиях, имитирующих засуху (21–32%). Длина надземной части в обоих экспериментах в целом соответствовала значениям контроля, статистически значимой разницы нет.

Штамм *Bacillus* sp. Hz 7 оказался единственным из использованных нами штаммов, не показавшим способности к синтезу индолилуксусной кислоты. В высоких концентрациях (2×10^9 КОЕ/мл) он значительно ингибировал рост как в контрольных условиях (корни – 45%, всходы – 60%), так и в условиях дефицита воды (корни – 8%, всходы – 22,5%). Тем не менее при более низких концентрациях (10^3 – 10^6 КОЕ/мл) негативный эффект на растение отсутствовал, отмечалась даже стимуляция корневой системы (8%).

При замачивании семян пшеницы в суспензии бактерий *Phyllobacterium* sp. штамма Hz 48 наблюдалась

стимуляция корней (8%) в условиях дефицита воды. В остальных экспериментах статистически значимого положительного или негативного эффекта данный штамм не оказывал.

Штамм *Pantoea* sp. Hz 68.2 способствовал выраженной стимуляции роста всех органов растения как в контрольных условиях (всходы – 11%, корни – 16%), так и в условиях засухи (всходы – 12%, корни – 25%) вне зависимости от начальной концентрации микроорганизмов.

Культура штамма *Mycolicibacterium* sp. Hz 35.2 также демонстрировала стимулирующую активность во всех экспериментах. Прирост по длине относительно контроля в нормальных условиях составил 5% для всходов и до 10% для корневой системы. В условиях дефицита влаги положительный эффект составил 13 и 8% для всходов и корней соответственно.

На всхожесть пшеницы использованные микроорганизмы не оказывали значимого эффекта при любых концентрациях. Исключение составил штамм *Bacillus* sp Hz 7, подавляющий прорастание семян при концентрации 2×10^9 КОЕ/мл (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования микроорганизмов, выделенных из ризосферы эндемика Прибайкалья копеечника зундукского (*Hedysarum zundukii*), было установлено, что все 7 исследованных штаммов не оказывали негативного воздействия на растения. Исключение составил штамм *Bacillus* sp. Hz-7, который проявил ингибирующее действие на всхожесть и рост растений пшеницы лишь при высоких концентрациях (10^9 КОЕ/мл), что маловероятно в условиях внешней среды. Это свидетельствует о том, что в реальных агрономических условиях риск негативного воздействия данного штамма минимален. Исследованные микроорганизмы продемонстрировали различную способность к стимуляции роста растений в зависимости от условий и концентрации, что указывает как на различные механизмы действия, позволяющие им адаптироваться к специфическим условиям окружающей среды, так и на зависимость от физиологических и биохимических характеристик самих бактерий.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что в условиях дефицита воды положительное воздействие на растения не только не снижалось, но в ряде случаев даже усиливалось. Так, при инокуляции семян штаммом

Таблица 2. Всхожесть пшеницы в зависимости от условий и степени инокуляции суспензией ризосферных микроорганизмов, %

Table 2. Germination of wheat depending on conditions and degree of inoculation with a suspension of rhizosphere microorganisms, %

Вариант опыта, штамм	Условия роста растений, титр жидкой культуры штамма, КОЕ/мл					
	Достаточное увлажнение (контроль)			Засуха		
	20×10^3	20×10^6	20×10^9	20×10^3	20×10^6	20×10^9
Контроль	100,0±3	90,0±3	100,0±3	93,3±4	100,0±4	86,7±4
Hz 11	90,0±5	83,3±5	96,6±5	90,0±4	86,7±4	96,7±4
Hz 19	86,6±5	90,0±5	83,3±6	96,7±3	100,0±3	90,0±3
Hz 7	96,6±7	86,6±7	43,3±10	93,3±8	83,3±8	73,3±8
Hz 21	100,0±4	96,6±4	93,3±4	86,7±3	93,3±3	93,3±3
Hz 48	93,3±4	96,6±4	86,6±4	90,0±3	96,7±3	96,7±3
Hz 68,2	76,6±5	90,0±5	96,6±5	100,0±3	90,0±3	96,7±3
Hz 35,2	90,0±5	80,0±5	97,0±5	86,7±4	93,3±4	93,3±4

Bacillus sp. Hz 7 корнеобразование возрастало на 8%, штаммом *Streptomyces* sp. Hz 21 – увеличилось с 19 до 31%, при использовании штамма *Pseudomonas* sp. Hz 19 увеличение длины корней достигало 16%. По всей видимости, этот эффект обусловлен спецификой условий произрастания *Hedysarum zundukii*. Следствием этого является набор адаптаций микроорганизмов, присутствующих в его ризосфере, которые, очевидно, развивались и приспосабливались вместе с растением на протяжении длительного времени.

Таким образом, выделенные штаммы микроорганизмов *Bacillus* sp. Hz 7, *Pseudomonas* sp. Hz 11, *Pseudomonas* sp. Hz 19, *Streptomyces* sp. Hz 21, *Mycolicibacterium* sp. Hz 35.2, *Pantoea* sp. Hz 68.2 имеют перспективы применения как непосредственно в качестве

биологического удобрения, действующего на растения за счет синтеза индолилуксусной кислоты и мобилизации фосфатов, так и в качестве микробной композиции, способной разнообразить микробное сообщество сельскохозяйственных земель. Это может повысить возможности адаптации растений к условиям засухи.

Результаты данного исследования подчеркивают важность использования ризосферных микроорганизмов для повышения продуктивности сельского хозяйства и устойчивости растений к стрессовым условиям. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке эффективных биопрепаратов на основе местных штаммов бактерий, что будет способствовать более устойчивому и экологически чистому сельскому хозяйству.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Курдыш И.К., Чуйко Н.В., Бега З.Т. Хемотаксисные и адгезивные свойства *Azotobacter vinelandii* и *Bacillus subtilis* // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. N 1. С. 58–63. EDN: KZMATD.
2. Philippot L., Raaijmakers J.M., Lemanceau P., van der Putten W.H. Going back to the roots: the microbial ecology of the rhizosphere // Nature Reviews Microbiology. 2013. Vol. 11. P. 789–799. DOI: 10.1038/nrmicro3109.
3. Dessaux Y., Grandclément C., Faure D. Engineering the rhizosphere // Trends in Plant Science. 2016. Vol. 21, no. 3. P. 266–278. DOI: 10.1016/j.tplants.2016.01.002.
4. Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Захарченко Н.С., Кочетков В.В. Ризосферные бактерии рода *Pseudomonas* в современных агробiotехнологиях // Агробиохимия. 2018. N 10. С. 54–66. DOI: 10.1134/S0002188118100034. EDN: YMFRJJ.
5. Петрова С.Н., Андронов Е.Е., Белимов А.А., Береговая Ю.В., Денщикова В.А., Минаков Д.Л. Изменение структуры прокариотного сообщества в ризосфере рапса ярового (*Brassica napus* L.) в зависимости от внесения бактерий, утилизирующих 1-аминоциклопропан-1-карбоксилат // Микробиология. 2020. Т. 89. N 1. С. 121–128. DOI: 10.31857/S0026365620010115. EDN: GHXEX.
6. Thepbandit W., Athinuwat D. Rhizosphere microorganisms supply availability of soil nutrients and induce plant defense // Microorganisms. 2024. Vol. 12, no. 3. P. 558. DOI: 10.3390/microorganisms12030558.
7. Ха Т.З., Канарский А.В., Канарская З.А., Щербаков А.В., Щербакова Е.Н. Ключевой стимулятор роста растений – ризобактерии // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Лес. Экология. Природопользование». 2020. N 3. С. 58–73. DOI: 10.25686/2306-2827.2020.3.58. EDN: SPHXP.
8. Lugtenberg B., Kamilova F. Plant-growth-promoting rhizobacteria // Annual Reviews of Microbiology. 2009. Vol. 63. P. 541–556. DOI: 10.1146/annurev.micro.62.081307.162918.
9. Hakim S., Naqqash T., Nawaz M.S., Laraib I., Sidique M.J., Zia R., et al. Rhizosphere engineering with plant growth-promoting microorganisms for agriculture and ecological sustainability // Frontiers in Sustainable Food Systems. 2021. Vol. 5. P. 617157. DOI: 10.3389/fsufs.2021.617157.
10. Юсупова Д.М., Бареева Б.Ш., Гальперина А.Р., Сопрунова О.Б. Изучение способности ризосферных микроорганизмов к продукции ИУК и влиянию на рост растений // Инновации и продовольственная безопас-
- ность. 2023. N 3. С. 83–90. DOI: 10.31677/2311-0651-2023-41-3-83-90. EDN: KLDYQD.
11. Ali S., Hameed S., Imran A., Iqbal M., Lazarovits G. Genetic, physiological and biochemical characterization of *Bacillus* sp. strain RMB7 exhibiting plant growth promoting and broad spectrum antifungal activities // Microbial Cell Factories. 2014. Vol. 13. P. 144. DOI: 10.1186/preaccept-6657919731258908.
12. Imran A., Mirza M.S., Shah T.M., Malik K.A., Hafeez F.Y. Differential response of kabuli and desi chickpea genotypes toward inoculation with PGPR in different soils // Frontiers in Microbiology. 2015. Vol. 6. P. 859. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00859.
13. Kudoyarova G., Arkhipova T.N., Korshunova T., Bakaeva M., Loginov O., Dodd I.C. Phytohormone mediation of interactions between plants and non-symbiotic growth promoting bacteria under edaphic stresses // Frontiers in Plant Science. 2019. Vol. 10. P. 1368. DOI: 10.3389/fpls.2019.01368.
14. Suleman M., Yasmin S., Rasul M., Yahya M., Atta B.M., Mirza M.S. Phosphate solubilizing bacteria with glucose dehydrogenase gene for phosphorus uptake and beneficial effects on wheat // PloS One. 2018. Vol. 13, no. 9. P. e0204408. DOI: 10.1371/journal.pone.0204408.
15. Kumar A., Dewangan S., Lawate P., Bahadur I., Prajapati S. Zinc-solubilizing bacteria: a boon for sustainable agriculture // Plant growth promoting rhizobacteria for sustainable stress management. Microorganisms for sustainability / eds R. Sayyed, N. Arora, M. Reddy. Singapore: Springer, 2019. Vol. 12. P. 139–155. DOI: 10.1007/978-981-13-6536-2_8.
16. İpek M., Aras S., Arıkan Ş., Eşitken A., Pırlak L., Dönmez M.F., et al. Root plant growth promoting rhizobacteria inoculations increase ferric chelate reductase (FC-R) activity and Fe nutrition in pear under calcareous soil conditions // Scientia Horticulturae. 2017. Vol. 219. P. 144–151. DOI: 10.1016/j.scienta.2017.02.043.
17. Carmona-Hernandez S., Reyes-Pérez J.J., Chiquito-Contreras R.G., Rincon-Enriquez G., Cerdan-Cabrera C.R., Hernandez-Montiel L.G. Biocontrol of postharvest fruit fungal diseases by bacterial antagonists: a review // Agronomy. 2019. Vol. 9, no. 3. P. 121. DOI: 10.3390/agronomy9030121.
18. Xie J., Shi H., Du Z., Wang T., Liu X., Chen S. Comparative genomic and functional analysis reveal conservation of plant growth promoting traits in *Paenibacillus polymyxa* and its closely related species // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 21329. DOI: 10.1038/srep21329.

19. Chen M., Wang J., Liu B., Zhu Y., Xiao R., Yang W., et al. Biocontrol of tomato bacterial wilt by the new strain *Bacillus velezensis* FJAT-46737 and its lipopeptides // *BMC Microbiology*. 2020. Vol. 20. P. 160. DOI: 10.1186/s12866-020-01851-2.

20. Васильев И.А., Кривенко Д.А., Петрушин И.С., Кондратов И.Г., Огарков О.Б., Маркова Ю.А. Микроорганизмы, населяющие эндо и ризосферу эндемичного растения Прибайкалья *Hedysarum zundukii* (Fabaceae) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.

2023. Т. 13. N 4. С. 545–551. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-545-551. EDN: EMVBJK.

21. Чугунов В.А., Ермоленко З.М., Жиглецова С.К., Мартовецкая И.И., Миронова Р.И., Жиркова Н.А. [и др.]. Создание и применение жидкого препарата на основе ассоциации нефтеокисляющих бактерий // Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. N 6. С. 666–671. EDN: MPGСXB.

REFERENCES

1. Kurdish I.K., Chuiko N.V., Bega Z.T. Chemotactic and adhesive properties of *Azotobacter vinelandii* and *Bacillus subtilis*. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 2010;46(1):58–63. (In Russian). EDN: KZMATD.

2. Philippot L., Raaijmakers J.M., Lemanceau P., van der Putten W.H. Going back to the roots: the microbial ecology of the rhizosphere. *Nature Reviews Microbiology*. 2013;(11):789–799. DOI: 10.1038/nrmicro3109.

3. Dessaux Y., Grandclément C., Faure D. Engineering the rhizosphere. *Trends in Plant Science*. 2016;21(3):266–278. DOI: 10.1016/j.tplants.2016.01.002.

4. Anokhina T.O., Siunova T.V., Sizova O.I., Zakharchenko N.S., Kochetkova V.V. Rhizospheric bacteria of the genus *Pseudomonas* in modern agrobiotechnology. *Agrohimiya*. 2018;10:54–66. (In Russian). DOI: 10.1134/S0002188118100034. EDN: YMFRJJ.

5. Petrova S.N., Beregovaya Y.V., Denshchikov V.A., Minakov D.L., Andronov E.E., Belimov A.A. Prokaryotic community structure in the rapeseed (*Brassica napus* L.) rhizosphere depending on addition of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate-utilizing bacteria. *Mikrobiologiya*. 2020;89(1):121–128. (In Russian). DOI: 10.31857/S0026365620010115. EDN: GHEXEC.

6. Thepbandit W., Athinuwat D. Rhizosphere microorganisms supply availability of soil nutrients and induce plant defense. *Microorganisms*. 2024;12(3):558. DOI: 10.3390/microorganisms12030558.

7. Kha T.Z., Kanarskii A.V., Kanarskaia Z.A., Shcherbakov A.V., Shcherbakova E.N. The key plant growth stimulator – rhizobacteria. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya "Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie"*. 2020;3:58–73. (In Russian). DOI: 10.25686/2306-2827.2020.3.58. EDN: SPHHXP.

8. Lugtenberg B., Kamilova F. Plant-growth-promoting rhizobacteria. *Annual Reviews of Microbiology*. 2009. Vol. 63. P. 541–556. DOI: 10.1146/annurev.micro.62.081307.162918.

9. Hakim S., Naqqash T., Nawaz M.S., Laraib I., Siddique M.J., Zia R., et al. Rhizosphere engineering with plant growth-promoting microorganisms for agriculture and ecological sustainability. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. 2021;5:617157. DOI: 10.3389/fsufs.2021.617157.

10. Yusupova D.M., Bareeva B.Sh., Galperina A.R., Soprunova O.B. Study of the ability of rhizosphere microorganisms to produce IAA and their influence on plant growth. *Innovations and Food Safety*. 2023;3:83–90. (In Russian). DOI: 10.31677/2311-0651-2023-41-3-83-90. EDN: KLDYQD.

11. Ali S., Hameed S., Imran A., Iqbal M., Lazarovits G. Genetic, physiological and biochemical characterization of *Bacillus* sp. strain RMB7 exhibiting plant growth promoting and broad spectrum antifungal activities. *Microbial Cell Factories*. 2014;13:144. DOI: 10.1186/preaccept-6657919731258908.

12. Imran A., Mirza M.S., Shah T.M., Malik K.A., Hafeez F.Y. Differential response of kabuli and desi chickpea genotypes toward inoculation with PGPR in different soils. *Frontiers in Microbiology*. 2015;6:859. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00859.

13. Kudoyarova G., Arkhipova T.N., Korshunova T., Bakaeva M., Loginov O., Dodd I.C. Phytohormone mediation of interactions between plants and non-symbiotic growth promoting bacteria under edaphic stresses. *Frontiers in Plant Science*. 2019;10:1368. DOI: 10.3389/fpls.2019.01368.

14. Suleman M., Yasmin S., Rasul M., Yahya M., Atta B.M., Mirza M.S. Phosphate solubilizing bacteria with glucose dehydrogenase gene for phosphorus uptake and beneficial effects on wheat. *PLoS One*. 2018;13(9):e0204408. DOI: 10.1371/journal.pone.0204408.

15. Kumar A., Dewangan S., Lawate P., Bahadur I., Prapajati S. Zinc-solubilizing bacteria: a boon for sustainable agriculture. In: Sayyed R., Arora N., Reddy M. (eds). *Plant growth promoting rhizobacteria for sustainable stress management. Microorganisms for sustainability*. Singapore: Springer; 2019, vol. 12, p. 139–155. DOI: 10.1007/978-981-13-6536-2_8.

16. İpek M., Aras S., Arıkan Ş., Eşitken A., Pırlak L., Dönmez M.F., et al. Root plant growth promoting rhizobacteria inoculations increase ferric chelate reductase (FC-R) activity and Fe nutrition in pear under calcareous soil conditions. *Scientia Horticulturae*. 2017;219:144–151. DOI: 10.1016/j.scienta.2017.02.043.

17. Carmona-Hernandez S., Reyes-Pérez J.J., Chiquito-Contreras R.G., Rincon-Enriquez G., Cerdan-Cabrera C.R., Hernandez-Montiel L.G. Biocontrol of postharvest fruit fungal diseases by bacterial antagonists: a review. *Agronomy*. 2019;9(3):121. DOI: 10.3390/agronomy9030121.

18. Xie J., Shi H., Du Z., Wang T., Liu X., Chen S. Comparative genomic and functional analysis reveal conservation of plant growth promoting traits in *Paenibacillus polymyxa* and its closely related species. *Scientific Reports*. 2016;6:21329. DOI: 10.1038/srep21329.

19. Chen M., Wang J., Liu B., Zhu Y., Xiao R., Yang W., et al. Biocontrol of tomato bacterial wilt by the new strain *Bacillus velezensis* FJAT-46737 and its lipopeptides. *BMC Microbiology*. 2020;20:160. DOI: 10.1186/s12866-020-01851-2.

20. Vasilev I.A., Krivenko D.A., Petrushin I.S., Kondratov I.G., Ogarkov O.B., Markova Yu.A. Microorganisms inhabiting the endo- and rhizosphere of *Hedysarum zundukii* (Fabaceae) endemic to the Baikal region. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(4):545–551. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-545-551. EDN: EMVBJK.

21. Chugunov V.A., Ermolenko Z.M., Zhigletsova S.K., Martovetskaya I.I., Mironova R.I., Zhirkova N.A., et al. Development and application of a liquid preparation with oil-oxidizing bacteria. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 2000;36(6):666–671. (In Russian). EDN: MPGСXB.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильев Илья Александрович,
аспирант, ведущий инженер,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
ilvasil85@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0005-3793-4493>

Кареева Марина Сергеевна,
к.б.н., научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
marina-tretjakova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1222-3589>

Маркова Юлия Александровна,
д.б.н., главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
✉ juliam06@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7767-4204>

Петрушин Иван Сергеевич,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
ivan.kiel@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-8788-5352>

Вклад авторов

И.А. Васильев – проведение исследования,
написание черновика рукописи.
М.С. Кареева – написание рукописи –
рецензирование и редактирование.
Ю.А. Маркова – курирование данных,
научное руководство.
И.С. Петрушин – курирование данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.11.2024.
Одобрена после рецензирования 19.01.2025.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ilya A. Vasilev,
Postgraduate Student, Lead Engineer,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ilvasil85@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0005-3793-4493>

Marina S. Karepova,
Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
marina-tretjakova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1222-3589>

Yuliya A. Markova,
Dr. Sci. (Biology), Chief Researcher,
Head of the Laboratory,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ juliam06@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7767-4204>

Ivan S. Petrushin,
Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ivan.kiel@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-8788-5352>

Contribution of the authors

Ilya A. Vasilev – investigation,
writing – original draft.
Marina S. Karepova – writing – review & editing.
Yuliya A. Markova – data curation, supervision.
Ivan S. Petrushin – data curation.

Conflict of interest

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 15.11.2024.
Approved after reviewing 19.01.2025.
Accepted for publication 28.02.2025.

Научная статья
УДК 637.334
EDN: CGBHDA
DOI: 10.21285/achb.957



Молокосвертывающая активность экстрактов волосовидных корней *Withania coagulans*

Е.В. Михайлова*✉, И.М. Палкина**, А.А. Слинкин***

**Институт биохимии и генетики – обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Российская Федерация
**Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Российская Федерация
***Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, Российская Федерация

Аннотация. В статье приведены данные об исследовании влияния экстрактов плодов и волосовидных корней *Withania coagulans* Dunal на свертывание молока как сырья для производства сыра. Сырный сгусток может быть получен в результате воздействия на белковую фракцию молока молокосвертывающих ферментов. Наиболее широко в мире применяются ферменты животного происхождения. Тем не менее не для всех групп населения подходят сыры, получаемые с их использованием. В связи с этим актуальным является изучение возможности применения в сыроделии растительных протеаз, а также их производство в культурах растительных тканей. Волосовидные корни, получаемые при помощи почвенной бактерии *Agrobacterium rhizogenes*, могут культивироваться в биореакторах и как правило содержат не только корнеспецифичные метаболиты, но и соединения, характерные для других тканей растения. В ходе проведенного исследования с использованием различных буферов проводили экстракцию белка из плодов и волосовидных корней *Withania coagulans* и оценивали молокосвертывающую активность экстрактов на свежем и сухом цельном молоке. В качестве контрольного образца использовали молокосвертывающий фермент животного происхождения. Активность экстракта плодов *Withania coagulans* составила 5 ЕД/мг белка. С использованием экстрактов волосовидных корней образование сгустка занимало не менее 6 часов, что говорит о присутствии в них молокосвертывающего фермента в низкой концентрации. Поскольку волосовидные корни *Withania coagulans* рассматривались в данном аспекте впервые, необходима дальнейшая оптимизация параметров их культивирования, экстракции фермента и его применения.

Ключевые слова: *Withania coagulans*, коагуляция, молоко, сыр, экстракт, протеаза

Для цитирования: Михайлова Е.В., Палкина И.М., Слинкин А.А. Молокосвертывающая активность экстрактов волосовидных корней *Withania coagulans* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 24–31. DOI: 10.21285/achb.957. EDN: CGBHDA.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Milk-clotting activity of *Withania coagulans* hairy root extracts

Elena V. Mikhaylova*✉, Irina M. Palkina**, Artem A. Slinkin***

*Institute of Biochemistry and Genetics of Ufa Federal Research Centre RAS, Ufa, Russian Federation
**Ufa State Petroleum University, Ufa, Russian Federation
***Bashkir State Agrarian University, Ufa, Russian Federation

Abstract. This article presents data on the effect of fruit and hairy root extracts of *Withania coagulans* Dunal on the process of milk coagulation with a view to its potential application in cheese making. Cheese curd can be obtained by the action of milk-clotting enzymes on the protein fraction of milk. To that end, animal-derived enzymes are widely

used. However, the as-produced cheeses may not suit some population groups. In this regard, studying the possibility of using plant proteases in cheese making, as well as their production in plant tissue cultures, appears to be a relevant research task. Hairy roots bioreactor-cultivated using the *Agrobacterium rhizogenes* soil bacterium contain, as a rule, not only root-specific metabolites but also compounds characteristic of other plant tissues. In this work, protein was extracted from *Withania coagulans* fruits and hairy roots using various buffers followed by assessing the milk-clotting activity of the extracts using fresh and powdered full cream milk. An animal milk-clotting enzyme was used as a control. The activity of *Withania coagulans* fruit extract was found to be 5 U/mg of protein. Coagulation carried out with hairy root extracts lasted for at least 6 hours, indicating the presence of a low concentration of milk-clotting enzyme. Since hairy roots of *Withania coagulans* have been studied in this respect for the first time, further optimization of their cultivation parameters, enzyme extraction, and its application is required.

Keywords: *Withania coagulans*, milk-clotting activity, milk, cheese, extract, protease

For citation: Mikhaylova E.V., Palkina I.M., Slinkin A.A. Milk-clotting activity of *Withania coagulans* hairy root extracts. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):24-31. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.957. EDN: CGBHDA.

ВВЕДЕНИЕ

Сыр считается одним из древнейших пищевых продуктов и занимает важнейшее место в рационе человека. По данным FAS-USDA, в 2023 г. россияне занимали шестое место в мире по потреблению сыра (9,9 кг на человека)¹. Важнейшим этапом производства сыра является сычужное свертывание, которое представляет собой последствие дестабилизации коллоидных частиц (казеиновых мицелл) молока и их агрегации. Роль молокосвертывающего фермента состоит в отщеплении гидрофильных макропептидных волосков к-казеина путем гидролиза связи Phe₁₀₅-Met₁₀₆ [1]. Наиболее эффективной для сыроделия считается аспарагиновая протеаза химозин – сычужный фермент животного происхождения из желудков телят. В производстве сыра используют протеолитические ферменты из различных источников, такие как животный пепсин, микробальные протеазы из *Rhizomucor miehei*, *Cryphonectria parasitica* и других микроорганизмов, рекомбинантные ферменты, полученные с использованием геной инженерии, а также грибные и растительные молокосвертывающие ферменты [2, 3]. Популярность последних растет в связи с тем, что они позволяют получать произведенные традиционным способом продукты, которые могут быть сертифицированы и подходить для употребления верующими, вегетарианцами и другими группами населения, отказывающимися от продукции животного происхождения.

Растительные молокосвертывающие ферменты в основном относятся к классу аспартатных, сериновых или цистеиновых протеаз. Большинство растительных аспартатных протеаз имеют два остатка аспарагиновой кислоты и представляют собой гетеродимерные белки с большой субъединицей 28–35 кДа и малой субъединицей 11–16 кДа, реже встречаются мономерные белки с молекулярной массой 36–65 кДа [4].

Среди известных растительных аспартатных протеаз – кардозины, накапливающиеся в основном в пестиках цветков растений рода Артишок и издревле используемые при производстве нескольких сортов испанских и португальских сыров. В семенах риса был обнаружен оризасин, в цветках татарника колючего – онопордосин, бодяка обыкновенного – цирсин, чертополоха курчавого – цинаразы [1, 2, 5, 6]. Цистеиновые и сери-

новые протеазы чаще обнаруживаются в млечном соке растений и плодах (актинидин – в плодах актинидии, кукумизин – в плодах дыни, леттуцин – в листьях латука, фицин – в стеблях фикуса).

Несмотря на интенсивные исследования, растительные ферменты до сих пор не нашли широкого применения. Одной из причин этого может быть сложность и экономическая неэффективность сбора сырья, такого как пестики цветков или млечный сок. Его биохимический состав может значительно различаться в зависимости от происхождения, качества, генетических и эпигенетических особенностей. Излишне высокая активность и стабильность ферментов, а также их неспецифичность к связям Phe₁₀₅-Met₁₀₆ могут сказываться на вкусовых характеристиках и качестве сыра [7, 8]. Например, кардозины расщепляют преимущественно связи α- и β-казеина, такие как Phe₂₄-Phe₂₅, Arg₁₀₀-Leu₁₀₁, Phe₁₅₃-Tyr₁₅₄, Trp₁₆₄-Tyr₁₆₅, Tyr₁₆₅-Tyr₁₆₆.

В связи с вышесказанным поиск источников растительных молокосвертывающих ферментов остается актуальной задачей современной науки. Одним из альтернативных способов их получения является выращивание культур растительных тканей в биореакторах [2]. Культуры волосовидных корней (*англ*: hairy roots), которые получают с использованием почвенной бактерии *Agrobacterium rhizogenes*, имеют преимущество благодаря своей способности к неограниченному росту и наработке ценных метаболитов, которые у интактных растений могут встречаться только в отдельных тканях, а в корнях и вовсе отсутствовать. Например, хотя в природе у *Cynara cardunculus* кардозины содержатся в основном в цветках, они были идентифицированы в волосовидных корнях, полученных из данного растения. Экстракты этих корней показали высокую протеолитическую активность по отношению к молочным белкам [9]. В отличие от сырья, изъятых из природы, культуры волосовидных корней отличаются стабильностью состава метаболитов и могут культивироваться круглогодично.

Одним из растений, используемых в производстве сыров и при этом хорошо поддающихся трансформации *A. rhizogenes*, является *Withania coagulans*. Это кустарник семейства Пасленовых, произрастающий в засушливых районах Пакистана, Афганистана и Индии, а также на юге

¹ Per capita consumption of cheese worldwide in 2023, by country (in kilograms) // Statista.com. Режим доступа: <https://www.statista.com/statistics/527195/consumption-of-cheese-per-capita-worldwide-country/> (дата обращения: 31.01.2025).

Ирана и широко применяемый в традиционной медицине и кулинарии. Его называют также Ришьяганда, индийским сычугом и сычужным растением [10]. У экстрактов листьев и корней растения благодаря содержанию витанолидов (А, D, L, P, I, F и К, витаферина А), витакоагулинов (А, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, S, Q, U и R), коагуланзина В, коагулангида обнаруживаются противоопухолевая, противовоспалительная и антибактериальная активности, обуславливающие широкое применение растения при лечении сахарного диабета, нервного истощения, бессонницы, при заболеваниях печени, желчного пузыря и астме [11, 12]. Плоды растения содержат аспартатную протеазу, которая, по разным данным, имеет размер от 31 до 66 кДа [10, 13–15]. Экстракт плодов *W. coagulans* показывает содержание белка 2,47 мг/мл и протеолитическую удельную активность 1,06 ЕД/мг [9]. В зависимости от степени и метода очистки, а также условий эксперимента активность белка составляет от 26 ЕД/мг до 12 тыс. ЕД/мг [10, 13].

В то же время широкое применение плодов *W. coagulans* в сыроделии ограничено узким ареалом произрастания и сложностью сбора. Альтернативным способом получения сырья этого растения является культивирование волосовидных корней. Однако на данный момент неизвестно, имеют ли экстракты волосовидных корней *W. coagulans* молокосвертывающую активность. Ранее мы получили такую культуру и определили оптимальные условия ее выращивания [16]. Целью данной работы является определение возможности использования экстрактов волосовидных корней *W. coagulans* для коагуляции молока и наилучшего метода экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Волосовидные корни *W. coagulans* были ранее получены в лаборатории биоинженерии растений и микроорганизмов Института биохимии и генетики Уфимского федерального исследовательского центра РАН [16]. Перед экстракцией культуры в течение месяца выращивали в чашках Петри на среде Мурасиге – Скуга, после чего собирали и отмывали от остатков питательной среды дистиллированной водой. Использовали как свежие корни, так и корни, высушенные при комнатной температуре в течение суток. Растения *W. coagulans* культивировали

в почве с фотопериодом 16/8. Зрелые плоды собирали и высушивали при комнатной температуре (рис. 1).

Для экстракции использовали три различных буфера, традиционно применяемых для экстракции протеаз из растительного сырья, составы которых приведены в таблице. 3 г растительного сырья измельчали в холодном буфере в соотношении 1:6 с использованием гомогенизатора FastPrep-24 (MP Biomedicals, США), выдерживали в холодильнике в течение 12 ч, после чего центрифугировали 30 мин при 4 °С. Супернатант фильтровали и использовали в экспериментах по коагуляции свежего и сухого цельного молока в различных концентрациях. В экстрактах определяли содержание белка по методу Брэдфорда. Больше всего белка содержалось в экстрактах, полученных с использованием Трис-НСI (0,933 мг/мл в экстрактах сухих волосовидных корней, 0,24 мг/мл в экстрактах свежих корней, 0,6 мг/мл в экстрактах плодов). В экстрактах, полученных с использованием других буферов, было в среднем в 3 раза меньше белка, также они имели более светлый цвет.

Состав буферов для экстракции молокосвертывающих ферментов

Content of buffers for extraction of milk-clotting enzymes

Состав буфера	Источник
0,85% NaCl	[10, 17]
0,1М KH ₂ PO ₄	[18, 19]
50 мМ Трис-НСI (рН 8,0), 0,85% NaCl	[9, 13]

Эксперименты по определению молокосвертывающей активности проводили по стандартной методике (согласно ISO 11815²). Субстрат (свежее цельное молоко либо 10%-й раствор обезжиренного сухого молока в дистиллированной воде) нагревали в климатостате до 32 °С, добавляли 200 мг/л СаCl₂, при необходимости доводили рН лимонной кислотой до значения 5,8 и разливали по стерильным экспериментальным сосудам объемом 50 мл. Добавляли экстракты в количестве от 20 до 3000 мкл на 40 мл субстрата. В качестве отрицательного контроля использовали экстрагенты в соответствующих объемах, в качестве положительного контроля – 30 мкл/л коммерческого сычужного фермента (химозин СНУ-МАХ



Рис. 1. Волосовидные корни (а) и плоды (b) *Withania coagulans*

Fig. 1. Hairy roots (a) and fruits (b) of *Withania coagulans*

² ГОСТ ISO 11815-2015. Молоко. Определение общей молокосвертывающей активности говяжьего сычужного фермента (ISO 11815:2007, IDT). М.: Стандартинформ, 2015. 15 с.

производства Chr. Hansen (Дания) с активностью 998 ЕД/мл). Инкубировали пробирки в климатостате при 37 °С, при этом периодически перемешивая вручную. Регистрировали образование сгустка и рассчитывали молокосвертывающую активность по формуле

$$MA = A/(T_1 \times T_2),$$

где A – аттестованная молокосвертывающая активность коммерческого фермента; T_1 – время свертывания с коммерческим ферментом; T_2 – время свертывания с экстрактом.

При добавлении химозина коагуляция начиналась в течение 4 мин, однородный сгусток образовывался в течение 30 мин. Экстракт плодов в максимальной концентрации продемонстрировал аналогичные показатели, исходя из чего была рассчитана его активность (5 ЕД/мг белка). Активность экстрактов волосовидных корней становилась заметна не менее чем через 6 ч, а отделение сыворотки наблюдало по прошествии 20 ч. С учетом низкой скорости коагуляции проблематично определить точное время ее начала, однако очевидно, что волосовидные корни содержат в десятки раз меньше молокосвертывающего фермента, несмотря на более высокое содержание общего белка. Коагуляция была наиболее эффективна при добавлении Трис-НСI-экстрактов, а образующийся сгусток по характеристикам был наиболее приближен к положительному контролю (рис. 2). Добавление в субстрат буфера не оказывало влияния на свертывание молока. Добавление буфера и экстрактов

не оказывало влияния на показатель рН субстрата. Необходимо отметить, что образцы с добавлением экстракта как плодов, так и волосовидных корней в достаточной для коагуляции концентрации имели горький вкус, при этом наиболее выраженным он был у образцов, полученных с использованием Трис-НСI-экстракта.

Поскольку, согласно различным литературным данным, оптимум активности молокосвертывающих ферментов *W. coagulans* различается от рН 4,25 и 37 °С [10], рН 5 и 65 °С [14], рН 4 и 70 °С [17], проводили также эксперименты в микрообъемах для оценки влияния рН и температуры на активность экстрактов. Для этого доводили рН субстрата до 4,25 и добавляли от 1 до 100 мкл экстракта на 1 мл субстрата с нормальным и сниженным рН. Образцы выдерживали при 37 и 65 °С. Все эксперименты проводили в трех повторностях.

При рН 6 образование сгустка наблюдали с использованием всех видов экстрактов вне зависимости от используемого буфера как на цельном, так и на сухом молоке. При рН 4 вместо коагуляции происходило образование хлопьев и расслоение субстрата во всех образцах (рис. 3, 7, 8), в том числе в положительном и отрицательном контроле, за исключением образцов свежего молока с наивысшей концентрацией экстрактов плодов *W. coagulans*, где наблюдалось формирование сгустка при 65 °С.

Хотя при повышенной температуре и нормальном рН удалось добиться коагуляции образцов цельного

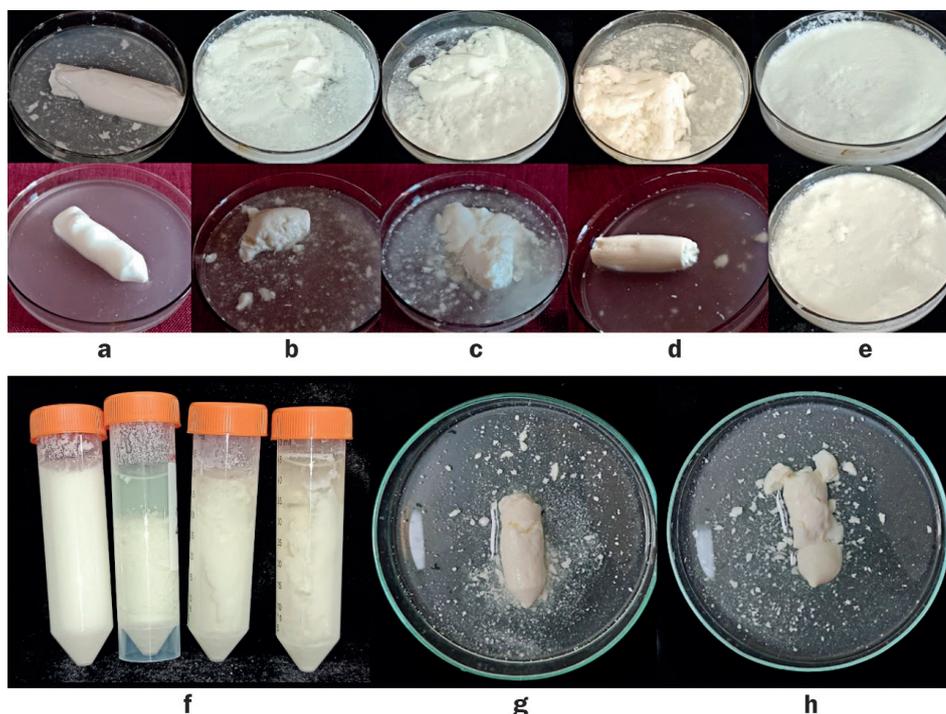


Рис. 2. Коагуляция цельного молока через 6 (сверху) и 20 (снизу) часов эксперимента при использовании: а – химозина; б – 500 мкл NaCl-экстракта сухих корней; с – 500 мкл KH_2PO_4 -экстракта сухих корней; д – 500 мкл Трис-НСI-экстракта сухих корней; е – 500 мкл буфера Трис-НСI. Коагуляция сухого молока через 6 часов эксперимента: ф – слева направо: отрицательный контроль, химозин, 500 мкл экстракта плодов, 1000 мкл экстракта плодов; г – 500 мкл экстракта плодов; h – 1000 мкл экстракта плодов

Fig. 2. Coagulation of full-cream milk after 6 (top) and 20 (bottom) hours of the experiment using: а – chymosin; б – 500 μl NaCl extract of dry roots; с – 500 μl KH_2PO_4 extract of dry roots; д – 500 μl Tris-HCl extract of dry roots; е – 500 μl Tris-HCl buffer. Coagulation of dry milk after 6 hours of the experiment: ф – from left to right: negative control, chymosin, 500 μl fruit extract, 1000 μl fruit extract; г – 500 μl fruit extract; h – 1000 μl fruit extract



Рис. 3. Результат коагуляции сухого молока в течение 6 часов при температуре 37 °С и pH 6: 1 – отрицательный контроль; 2 – 10 мкл экстракта плодов; 3 – 25 мкл экстракта плодов; 4 – 50 мкл экстракта плодов; 5 – 100 мкл экстракта плодов; 6 – химозин. Результат коагуляции сухого молока в течение 6 часов при температуре 37 °С и pH 4: 7 – отрицательный контроль; 8 – химозин

Fig. 3. Powdered milk coagulation for 6 hours at 37 °C and pH 6: 1 – negative control; 2 – 10 μ l of fruit extract; 3 – 25 μ l of fruit extract; 4 – 50 μ l of fruit extract; 5 – 100 μ l of fruit extract; 6 – chymosin. The result of coagulation of powdered milk for 6 hours at 37 °C and pH 4: 7 – negative control; 8 – chymosin

молока с более низкой концентрацией экстракта, скорость образования сгустка существенно не отличалась. При повышенной температуре коагуляция в сухом молоке замедлялась и составляла более 30 мин, в том числе и для химозина (рис. 4, b). Низкий pH негативно влиял на коагуляцию цельного молока, а в сухом молоке сгусток в течение 20 ч не образовывался вовсе. Визуально можно было отметить лишь образование хлопьев, обусловленное обычной кислотной коагуляцией при низком значении pH. Таким образом, в наших исследованиях не подтверждается положительное влияние сниженного pH и повышенной температуры на активность молоко-свертывающих ферментов *W. coagulans*. Это видно из графика, представленного на рис. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные нами эксперименты показали, что не только плоды, но и волосовидные корни *W. coagulans* могут быть использованы в качестве источников молоко-свертывающих ферментов. Все три использованных буфера для экстракции оказались эффективны, при этом несколько более плотный сгусток и прозрачная сыворотка наблюдались при использовании Трис-НСl, что соотносится с результатами исследования методов экстракции сычужного фермента из *Streblus asper*, где

буфер на основе Трис-НСl превосходил по эффективности ацетатный и фосфатный буферы [20]. Экстракты, приготовленные с использованием этого буфера, имели наиболее высокое содержание белка.

Молоко-свертывающая активность экстракта плодов *W. coagulans* в нашем исследовании (5 ЕД/мг белка) согласуется с литературными данными [10]. По активности растительный экстракт существенно уступает коммерческому, что может быть обусловлено не только меньшим содержанием фермента, но и иным механизмом его действия. Химозин превосходит все альтернативы, поскольку избирательно гидролизует Phe₁₀₅-Met₁₀₆ связи к-казеина, тогда как растительные протеазы могут расщеплять преимущественно другие связи, а также α - и β -казеин. В связи с этим требуются большие объемы фермента и время, чтобы вызвать свертывание молока с использованием растительных протеаз. Так, было показано что характер гидролиза к-казеина и α _s-казеина экстрактами *W. coagulans* иной, нежели у реннина, но одинаковый для β -казеина [14]. Для сравнения, такие известные ферменты, как бромелаин и папаин, осуществляют гидролиз молока только на 17–22% за 5 ч [3]. Хотя путем добавления больших концентраций экстракта плодов *W. coagulans* (100 мкл на 1 мл) и можно достичь эффекта, не уступающего

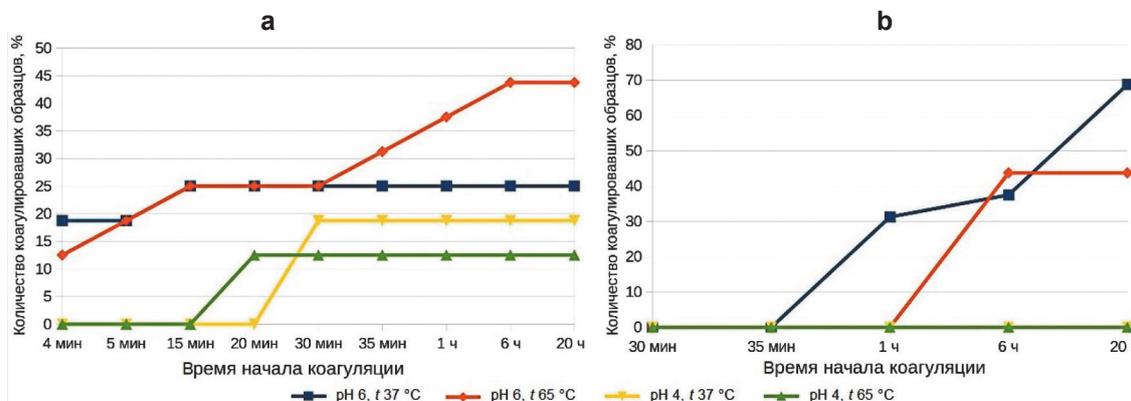


Рис. 4. Время начала коагуляции образцов цельного (a) и сухого (b) молока в зависимости от значения активной кислотности и температуры

Fig. 4. Coagulation onset time of whole (a) and powdered milk (b) depending on the value of active acidity and temperature

химозину, образующиеся сгустки имеют горький вкус и мало подходят для массового изготовления сыра. Более темный цвет экстрактов, полученных с использованием буфера Трис-НСI, может свидетельствовать о наличии в них большего количества других соединений, таких как полифенолы, обуславливающие более выраженный неприятный вкус. Большее содержание в них белка по сравнению с экстрактами плодов говорит о присутствии посторонних белков. Проблема может быть решена путем очистки протеаз методом диализа и гель-хроматографии, хотя это и приведет к удорожанию производства, а также добавлению в буферы для экстракции таких соединений, как поливинилпирролидон, для удаления полифенольных соединений [9].

Следует отметить неоднозначность литературных данных об аспартадной протеазе из плодов *W. coagulans*, в частности ее размере и оптимуме активности [10, 14, 17]. Разнообразие экспериментальных данных может свидетельствовать о наличии в этом растении нескольких молокосвертывающих ферментов, некоторые из которых могут отсутствовать в волосовидных корнях и плодах в зависимости от условий культивирования. В нашем исследовании не подтверждается положительное влияние низкого уровня pH и высоких температур на активность экстрактов *W. coagulans*. Следует также отметить, что низкие показатели pH в принципе не подходят для производства сыра, поскольку вызывают расслоение молока.

В целом аспартадные протеазы *W. coagulans* вряд ли могут заменить химозин, однако ничем не уступают другим растительным ферментам. В связи с более медленным, чем у ферментов животного происхождения, механизмом действия растительные протеазы часто рекомендуют использовать не самостоятельно, а

качестве добавок при проведении медленной кислотной коагуляции с использованием молочнокислых микроорганизмов. Выгодное отличие *W. coagulans* заключается в том, что помимо молокосвертывающих ферментов в этом растении содержатся также другие метаболиты – в основном стероидные лактоны, относящиеся к группе витанолидов и широко применяемые в традиционной медицине. Одним из их свойств, востребованных в пищевой промышленности, является активность против *Escherichia coli* и ряда других микроорганизмов [12]. Молокосвертывающие ферменты могут стать дополнительными побочными продуктами производства витанолидов из волосовидных корней, а витанолиды могут повысить пищевую ценность и срок хранения сыров, производимых с помощью таких ферментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного эксперимента нами была впервые показана возможность применения ферментов, экстрагированных из волосовидных корней *W. coagulans*, в приготовлении сыра. Несмотря на меньшую молокосвертывающую активность экстрактов корней по сравнению с экстрактом плодов, они обладают рядом преимуществ, таких как возможность круглогодичного культивирования в биореакторах и постоянство химического состава. Корни *W. coagulans* также богаты биологически активными веществами, в том числе антибактериальными. Характерный для ферментов растительного происхождения длительный механизм действия и горький вкус предполагает дальнейшее изучение методов выделения и очистки протеаз *W. coagulans*, а также их применения в совокупности с молочнокислыми микроорганизмами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Михайлова Ю.А. Мягкий сыр с использованием растительного фермента из цветков чертополоха курчавого (*Carduus Crispus*) // Молочнохозяйственный вестник. 2023. N 1. С. 163–181. DOI: 10.52231/2225-4269_2023_1_163. EDN: MBZGFS.
2. Шляпкинова С.В., Батырова Э.Р. Особенности коагуляции молока: сычужный ферментный препарат и его аналоги // Biomics. 2017. Т. 9. N 1. С. 33–41. EDN: ZAXQYV.
3. Troncoso F.D., Sánchez D.A., Ferreira M.L. Production of plant proteases and new biotechnological applications: an updated review // ChemistryOpen. 2022. Vol. 11, no. 3. P. e202200017. DOI: 10.1002/open.202200017.
4. Nicosia F.D., Puglisi I., Pino A., Caggia C., Randazzo C.L. Plant milk-clotting enzymes for cheesemaking // Foods. 2022. Vol. 11, no. 6. P. 871. DOI: 10.3390/foods11060871.
5. Mozzon M., Foligni R., Mannozi C., Zamporlini F., Raffaelli N., Aquilanti L. Clotting properties of *Onopordum tauricum* (Willd.) aqueous extract in milk of different species // Foods. 2020. Vol. 9, no. 6. P. 692. DOI: 10.3390/foods9060692.
6. Foligni R., Mannozi C., Gasparrini M., Raffaelli N., Zamporlini F., Tejada L., et al. Potentialities of aqueous extract from cultivated *Onopordum tauricum* (Willd.) as milk clotting agent for cheesemaking // Food Research International. 2022. Vol. 158. P. 111592. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111592.
7. Ben Amira A., Besbes S., Attia H., Blecker C. Milk-clotting properties of plant rennets and their enzymatic, rheological, and sensory role in cheese making: a review // International Journal of Food Properties. 2017. Vol. 20, no. sup1. P. S76–S93. DOI: 10.1080/10942912.2017.1289959.
8. Стурова Ю.Г., Гришкова А.В., Коньшин В.В., Просяков А.Ю. Влияние физико-химических факторов на специфическую активность протеаз, применяемых в биотехнологии сыров // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 3. С. 352–361. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.935. EDN: GEWFBW.
9. Folgado A., Pires A.S., Figueiredo A.C., Pimentel C., Abranches R. Toward alternative sources of milk coagulants for cheese manufacturing: establishment of hairy roots culture and protease characterization from *Cynara cardunculus* L. // Plant Cell Reports. 2020. Vol. 39. P. 89–100. DOI: 10.1007/s00299-019-02475-1.
10. Naz S., Masud T., Nawaz M.A. Characterization of milk coagulating properties from the extract of *Withania coagulans* // International Journal of Dairy Technology. 2009. Vol. 62, no. 3. P. 315–320. DOI: 10.1111/j.1471-0307.2009.00492.x.
11. Khan R.S., Masud T. Comparison of buffalo cottage cheese made from aqueous extract of *Withania coagulans* with commercial calf rennet // International Journal of Dairy Technology. 2013. Vol. 66, no. 3. P. 396–401. DOI: 10.1111/1471-0307.12048.
12. Khan M.I., Maqsood M., Saeed R.A., Alam A., Sahar A., Kieliszek M., et al. Phytochemistry, food application, and therapeutic potential of the medicinal plant (*Withania coagulans*): a review // Molecules. 2021. Vol. 26,

no. 22. P. 6881. DOI: 10.3390/molecules26226881.

13. Salehi M., Aghamaali M.R., Sajedi R.H., Asghari S.M., Jorjani E. Purification and characterization of a milk-clotting aspartic protease from *Withania coagulans* fruit // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 98. P. 847–854. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.034.

14. Kazemipour N., Salehi Inchebro M., Valizadeh J., Sepehrimanesh M. Clotting characteristics of milk by *Withania coagulans*: proteomic and biochemical study // International Journal of Food Properties. 2017. Vol. 20, no. 6. P. 1290–1301. DOI: 10.1080/10942912.2016.1207664.

15. Ahmadi S., Salehi M., Ausi S. Kinetic and thermodynamic study of aspartic protease extracted from *Withania coagulans* // International Dairy Journal. 2021. Vol. 116. P. 104960. DOI: 10.1016/j.idairyj.2020.104960.

16. Михайлова Е.В., Панфилова М.А., Федяев В.В., Кулуев Б.Р. Влияние содержания макро- и микроэлементов в питательной среде на продуктивность культур волосовидных корней *Withania coagulans* // Биотехнология. 2024. Т. 40. N 1. С. 15–23. DOI: 10.56304/S0234275824010083. EDN: LDMFXF.

17. Beigomi M., Mohammadifar M.A., Hashemi M.,

Rohani M.G., Senthil K., Valizadeh M. Biochemical and rheological characterization of a protease from fruits of *Withania coagulans* with a milk-clotting activity // Food Science and Biotechnology. 2014. Vol. 23. P. 1805–1813. DOI: 10.1007/s10068-014-0247-5.

18. Rocha G.F., Cotabarren J., Obregón W.D., Fernández G., Rosso A.M., Parisi M.G. Milk-clotting and hydrolytic activities of an aspartic protease from *Salpichroa organifolia* fruits on individual caseins // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 192. P. 931–938. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.004.

19. Senthilkumar S., Ramasamy D., Subramanian S. Isolation and partial characterisation of milk-clotting aspartic protease from *Streblus asper* // Food Science and Technology International. 2006. Vol. 12, no. 2. P. 103–109. DOI: 10.1177/1082013206063839.

20. Pagthinathan M., Ghazali H.M., Yazid A.M., Foo H.L. Extraction, purification and characterisation of a milk-clotting protease from 'kesinai' (*Streblus asper* Lour.) leaves // International Food Research Journal. 2019. Vol. 26, no. 3. P. 913–922.

REFERENCES

1. Mihajlova Ju.A. Soft chese using a vegetable enzyme from curly thistle flowers (*Carduus crispus*). *Dairy Farming Journal*. 2023;1:163-181. (In Russian). DOI: 10.52231/2225-4269_2023_1_163. EDN: MBZGFS.

2. Shlyapnikova S.V., Batyrova E.R. Features of coagulation of milk. Rennet enzyme preparation and its analogues. *Biomics*. 2017;9(1):33-41. (In Russian). EDN: ZAXQYV.

3. Troncoso F.D., Sánchez D.A., Ferreira M.L. Production of plant proteases and new biotechnological applications: an updated review. *ChemistryOpen*. 2022;11(3):e202200017. DOI: 10.1002/open.202200017.

4. Nicosia F.D., Puglisi I., Pino A., Caggia C., Randazzo C.L. Plant milk-clotting enzymes for cheesemaking. *Foods*. 2022;11(6):871. DOI: 10.3390/foods11060871.

5. Mozzon M., Foligni R., Mannozi C., Zamporlini F., Raffaelli N., Aquilanti L. Clotting properties of *Onopordum tauricum* (Willd.) aqueous extract in milk of different species. *Foods*. 2020;9(6):692. DOI: 10.3390/foods9060692.

6. Foligni R., Mannozi C., Gasparrini M., Raffaelli N., Zamporlini F., Tejada L., et al. Potentialities of aqueous extract from cultivated *Onopordum tauricum* (Willd.) as milk clotting agent for cheesemaking. *Food Research International*. 2022;158:111592. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111592.

7. Ben Amira A., Besbes S., Attia H., Blecker C. Milk-clotting properties of plant rennets and their enzymatic, rheological, and sensory role in cheese making: a review. *International Journal of Food Properties*. 2017;20(sup1):S76-S93. DOI: 10.1080/10942912.2017.1289959.

8. Sturova Yu.G., Grishkova A.V., Konshin V.V., Prosekov A.Yu. Influence of physicochemical factors on the specific activity of proteases used in cheesemaking biotechnology. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(3):352-361. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.935. EDN: GEWFBW.

9. Folgado A., Pires A.S., Figueiredo A.C., Pimentel C., Abranches R. Toward alternative sources of milk coagulants for cheese manufacturing: establishment of hairy roots culture and protease characterization from *Cynara cardunculus* L. *Plant Cell Reports*. 2020;39:89-100.

DOI: 10.1007/s00299-019-02475-1.

10. Naz S., Masud T., Nawaz M.A. Characterization of milk coagulating properties from the extract of *Withania coagulans*. *International Journal of Dairy Technology*. 2009;62(3):315-320. DOI: 10.1111/j.1471-0307.2009.00492.x.

11. Khan R.S., Masud T. Comparison of buffalo cottage cheese made from aqueous extract of *Withania coagulans* with commercial calf rennet. *International Journal of Dairy Technology*. 2013;66(3):396-401. DOI: 10.1111/1471-0307.12048.

12. Khan M.I., Maqsood M., Saeed R.A., Alam A., Sahar A., Kieliszek M., et al. Phytochemistry, food application, and therapeutic potential of the medicinal plant (*Withania coagulans*): a review. *Molecules*. 2021;26(22):6881. DOI: 10.3390/molecules26226881.

13. Salehi M., Aghamaali M.R., Sajedi R.H., Asghari S.M., Jorjani E. Purification and characterization of a milk-clotting aspartic protease from *Withania coagulans* fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;98:847-854. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.034.

14. Kazemipour N., Salehi Inchebro M., Valizadeh J., Sepehrimanesh M. Clotting characteristics of milk by *Withania coagulans*: proteomic and biochemical study. *International Journal of Food Properties*. 2017;20(6):1290-1301. DOI: 10.1080/10942912.2016.1207664.

15. Ahmadi S., Salehi M., Ausi S. Kinetic and thermodynamic study of aspartic protease extracted from *Withania coagulans*. *International Dairy Journal*. 2021;116:104960. DOI: 10.1016/j.idairyj.2020.104960.

16. Mikhaylova E.V., Panfilova M.A., Fedyaev V.V., Kuluev B.R. The impact of the content of macro- and microelements in the culture medium on the productivity of *Withania coagulans* hairy root cultures. *Biotehnologiya*. 2024;40(1):15-23. (In Russian). DOI: 10.56304/S0234275824010083. EDN: LDMFXF.

17. Beigomi M., Mohammadifar M.A., Hashemi M., Rohani M.G., Senthil K., Valizadeh M. Biochemical and rheological characterization of a protease from fruits of *Withania coagulans* with a milk-clotting activity. *Food Science*

and *Biotechnology*. 2014;23:1805-1813. DOI: 10.1007/s10068-014-0247-5.

18. Rocha G.F., Cotabarren J., Obregón W.D., Fernández G., Rosso A.M., Parisi M.G. Milk-clotting and hydrolytic activities of an aspartic protease from *Salpichroa organifolia* fruits on individual caseins. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;192:931-938. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.004.

19. Senthilkumar S., Ramasamy D., Subramanian S.

Isolation and partial characterisation of milk-clotting aspartic protease from *Streblus asper*. *Food Science and Technology International*. 2006;12(2):103-109. DOI: 10.1177/1082013206063839.

20. Pagthinathan M., Ghazali H.M., Yazid A.M., Foo H.L. Extraction, purification and characterisation of a milk-clotting protease from 'kesinai' (*Streblus asper* Lour.) leaves. *International Food Research Journal*. 2019;26(3):913-922.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Елена Владимировна,

к.б.н., старший научный сотрудник,
Институт биохимии и генетики – обособленное
структурное подразделение Уфимского
федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, Проспект Октября, 71,
Российская Федерация,
✉ mikhele@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7374-8405>

Палкина Ирина Максимовна,

магистрант,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
Российская Федерация,
palkinaim@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0001-7433-7533>

Слинкин Артем Андреевич,

к.б.н., доцент,
Башкирский государственный
аграрный университет,
450001, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34,
Российская Федерация,
s-artemk@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0007-1717-3177>

Вклад авторов

Е.В. Михайлова – разработка концепции,
курирование данных, административное
руководство исследовательским проектом,
написание черновика рукописи.
И.М. Палкина – проведение исследования.
А.А. Слинкин – разработка методологии,
проведение исследования, формальный
анализ, редактирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.11.2024.
Одобрена после рецензирования 03.12.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena V. Mikhaylova,

Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Institute of Biochemistry and Genetics
of Ufa Federal Research Center RAS,
71, Oktyabrya Ave., Ufa, 450054,
Russian Federation,
✉ mikhele@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7374-8405>

Irina M. Palkina,

Master's Student,
Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov St., Ufa, 450064,
Russian Federation,
palkinaim@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0001-7433-7533>

Artem A. Slinkin,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Bashkir State Agrarian University,
34, 50-letiya Oktyabrya St., Ufa, 450001,
Russian Federation,
s-artemk@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0007-1717-3177>

Contribution of the authors

Elena V. Mikhaylova – conceptualization,
data curation, project administration,
writing – original draft.
Irina M. Palkina – investigation.
Artem A. Slinkin – methodology, investigation,
formal analysis, writing – editing.

Conflict of interest

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 01.11.2024.
Approved after reviewing 03.12.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.



Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины

Е.А. Матвеева✉, В.Е. Кузнецова, Р.Т. Усманов,
Д.О. Самульцев, Л.А. Беловежец

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. В настоящее время на рынке представлено огромное разнообразие антисептиков для защиты древесины. Тем не менее до сих пор остается актуальным вопрос о поиске новых фунгицидов, которые будут соответствовать требованиям, предъявляемым для них, а именно: безопасность как для человека, так и для окружающей среды, физическая и химическая стойкость, невысокая стоимость, отсутствие неприятного запаха, отсутствие влияния антисептика на механические свойства древесины и др. Целью настоящей работы являлся поиск эффективного фунгицида для древесины, который по возможности будет отвечать всем предъявляемым требованиям. Нами была синтезирована неполная медная соль полиакриловой кислоты (куприл), охарактеризованная методом инфракрасной спектроскопии. Для оценки биологической активности использовали соединения на основе полиакриловой кислоты различных молекулярных масс. В ходе исследования с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии подобран наиболее подходящий метод нанесения раствора куприла на древесину. Исследована фунгицидная и антибактериальная активность для полученного антисептика. Показано, что наиболее подходящим способом нанесения раствора куприла на поверхность древесины является нанесение с последующей температурной сушкой (105 °С). Куприл со средней и высокой молекулярной массами оказался наиболее активен против грибов разных таксономических групп – *Trichaptum laricinum*, *Trichoderma harzianum*, *Hormonema macrosporum*, а также проявил активность против гриба, устойчивого к меди – *Fomitopsis pinicola*. Проверка антибактериальной активности показала, что куприл с разными молекулярными массами полиакриловой кислоты одинаково подавлял рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis*, однако подавление *Escherichia coli* наблюдалось только в случае наибольшей молекулярной массы.

Ключевые слова: неполная медная соль полиакриловой кислоты (куприл), антисептик, древесина, выщелачивание меди

Благодарности. Авторы выражают благодарность Татьяне Васильевне Ганенко за вклад в экспериментальную часть на начальном этапе исследования.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-26-10008 с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

Для цитирования: Матвеева Е.А., Кузнецова В.Е., Усманов Р.Т., Самульцев Д.О., Беловежец Л.А. Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 32–41. DOI: 10.21285/achb.956. EDN: XTHMUE.

Study of partial copper salt of polyacrylic acid as a wood antiseptic

Elena A. Matveeva✉, Victoria E. Kuznetsova, Ruslan T. Usmanov,
Dmitriy O. Samultsev, Lyudmila A. Belovezhets

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The current market of wood preservatives offers a wide variety of products. However, the search for efficient fungicides meeting modern requirements continues to be relevant. Such requirements include safety for both humans and the environment; physical and chemical resistance; affordable cost; absence of unpleasant odor; absence of effects on the mechanical properties of wood, etc. This study was aimed at obtaining an effective fungicide for wood, which could meet all the above requirements. We synthesized a partial copper salt of polyacrylic acid (cupril), which was characterized by infrared spectroscopy. The biological activity of the substance was assessed using compounds based on polyacrylic acid of various molecular weights. Atomic adsorption spectroscopy was used to select the most feasible method for applying a cupril solution onto wood surfaces. The fungicidal and antibacterial activity of the obtained antiseptic was studied. The most feasible method for covering wood surfaces with a cupril solution was found to be its application followed by thermal drying (105 °C). Cupril with medium- and high-molecular weights was established to be most active against fungi of different taxonomic groups, including *Trichaptum laricinum*, *Trichoderma harzianum*, *Hormonema macrosporum*, also exhibiting activity against such copper-resistant fungi as *Fomitopsis pinicola*. Antibacterial activity testing showed that cupril with different molecular weights of polyacrylic acid equally inhibited the bacterial growth of *Enterococcus durans* and *Bacillus subtilis*; however, inhibition of *Escherichia coli* was observed only in the case of the highest molecular weight.

Keywords: partial copper salt of polyacrylic acid (cupril), antiseptic, wood, copper leaching

Acknowledgment. The authors express their gratitude to Tatyana V. Ganenko for her contribution to the experimental part at the initial stage of the study.

Funding. The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation grant no. 23-26-10008 and using the analytical equipment of the Baikal Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Matveeva E.A., Kuznetsova V.E., Usmanov R.T., Samultsev D.O., Belovezhets L.A. Study of partial copper salt of polyacrylic acid as a wood antiseptic. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):32-41. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.956. EDN: XTHMUE.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина является материалом органического происхождения и при определенных значениях температуры и влажности легко подвергается разрушению грибами, бактериями и термитами. Для снижения и/или предотвращения воздействия агентов, разрушающих древесину, и увеличения срока службы ее пропитывают различными антисептиками [1]. На протяжении многих лет основным биоцидным компонентом, используемым для защиты древесины, являлась медь. Еще в XIX в. было обнаружено, что смесь из гидроксида кальция, сульфата меди и воды (бордоская смесь) эффективно защищает виноградную лозу от плесневого гриба *Plasmopara viticola* [2]. С тех пор бордоская смесь приобрела большую популярность и стала применяться в числе прочего в качестве фунгицида для защиты древесных материалов. В 1897–1898 гг. К.В. Харичковым было предложено использовать в качестве антисептика для шпал 1%-й

раствор нафтената меди в бензине/нефти/мазуте, который получали путем взаимодействия медной соли с омыленными нафтеновыми кислотами, являющимися отходами щелочной очистки керосина [3]. В 1951 г. нафтенат меди был зарегистрирован Соединенными Штатами Америки в качестве пестицида и до сих пор используется как эффективный консервант для обработки деревянных изделий [4]. В 1933–1934 гг. индийским химиком Сонти Камесамом был изобретен и запатентован препарат хромированный арсенат меди [5]. Он доминировал на рынке обработанной древесины с 1930-х гг. по 2003 г. и применялся для пропитки изделий, предназначенных для использования на открытом воздухе (опоры линий электропередач, детские площадки, жилые и коммерческие помещения и др.). Однако из-за содержания в составе опасных для человека и окружающей среды неорганического пятивалентного мышьяка и шестивалентного хрома его использование было ограничено и/или

запрещено в некоторых странах^{1,2} [6]. В качестве замены на рынке стали внедряться консерванты для древесины на основе меди, но без хрома и мышьяка [7]. Одной из альтернатив стал антисептик на водной основе, содержащий медь и органические биоциды (азолы). На сегодняшний день наиболее широко используемым консервантом для древесины на их основе является Tanalith 1E [8]. Еще одним ярким представителем консерванта на основе меди в сочетании с органическими биоцидами является Cu-HDO – продукт хелатирования меди и диоксида *N*-циклогексилдиазениума (HDO). Cu-HDO активно используется в Европе с 1988 г. и показывает хорошую устойчивость древесины к дереворазрушающим грибкам и термитам [9–11]. Тем не менее эти антисептики относятся к третьему классу опасности, следовательно, остается открытым вопрос о поиске более безопасных фунгицидов. В последнее время большое внимание уделяется антисептикам на основе наночастиц меди. Предполагается, что наночастицы способны легко проникать в полости древесины, равномерно распределяясь по объему, улучшая ее гидрофобные свойства и повышая устойчивость к воздействию грибов [12]. Несмотря на огромное количество медь-содержащих препаратов для защиты древесины, в настоящее время все еще существует потребность в получении водорастворимого и стабильного антисептического средства на основе меди с длительным эффектом.

Известно, что покрытия на основе полиакриловых и полимеракриловых кислот как представителей карбоксилсодержащих водорастворимых полимеров образуют на поверхности древесины ограниченно вымываемую пленку. Это, в свою очередь, влияет на проницаемость древесины и усиливает предотвращение потери воды с поверхности древесины в окружающую среду [13]. Следовательно, представляет интерес совмещение свойств подобного полимера и медного компонента.

Целью проведенного нами исследования являлось получение эффективного антисептического средства для древесины на основе меди и полиакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриловую кислоту ч. (ТУ 6-09-4131-83³), ацетат меди моногидрат ч.д.а. (ГОСТ 5852-79⁴), пероксодисульфат калия ч.д.а. (ГОСТ 4146-74⁵), гидрохинон в/с (ГОСТ 19627-74⁶). В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Акриловую кислоту предварительно очищали перегонкой при пониженном давлении (41 °С, 13 мм рт.ст.) в присутствии гидрохинона. Полиакриловую кислоту получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты (0,2 моль) в воде при температуре реакционной смеси 85 °С, используя $K_2S_2O_8$ (0,052–1,400 ммоль) в качестве инициатора⁷. Характеристическую вязкость η полученных полиакриловых кислот измеряли на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,73 мм⁸. Значения молекулярных масс полиакриловой кислоты, рассчитанные по уравнению Марка – Куна – Хувинка в диоксане [14], составили от $1,1 \times 10^6$ до $6,0 \times 10^6$ г/моль.

Для получения неполной медной соли полиакриловой кислоты (куприла) 2 г полиакриловой кислоты растворяли в 100 мл H_2O и к полученному раствору по каплям добавляли раствор 1,9 ммоль ацетата меди в 19 мл H_2O при постоянном перемешивании. После выпаривания реакционной смеси и высушивания при 105 °С получали пластинки (2,08 г) синего цвета.

Инфракрасные (ИК) спектры куприла были получены на спектрометре Varian 3100 FT-IR (Varian Medical Systems, США) в тонком слое.

Устойчивость различных антисептиков на основе меди к вымыванию из пропитанной древесины оценивали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu AA-7000 (Shimadzu Corporation, Киото, Япония). Для этого 2%-й раствор куприла наносили на поверхность образцов, изготовленных из сосны обыкновенной (3,0×3,5×0,5 см), три раза по 0,5 мл раствора. В одном случае для увеличения глубины пропитки раствора образцы оставляли при комнатной температуре (22 °С) после каждого нанесения антисептика до его полного впитывания и затем наносили следующий слой, в другом – после каждого нанесения раствора образцы сушили при 105 °С в течение 1 часа, обеспечивая лишь антисептирование материала [3]. Обработанные и высушенные образцы (по 7 штук для каждого антисептика) помещали в стакан со 100 мл H_2O . Измерения методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводили каждые 5 минут (от 5 до 30 минут) и через 1 час. Эксперимент проводили в трех повторностях. В качестве контроля использовали раствор с исходной концентрацией вещества – из готового 2%-го раствора куприла отбирали 1,5 мл и растворяли в 100 мл H_2O .

Для определения эффективности использования куприла против растрескивания использовали свежие спилы сосны толщиной 1,0–1,4 см и разных диаметров: наибольший диаметр составлял 8,0–8,5 см, средний – 6,5 см, наименьший – 5,0–5,4 см. Образцы взвешивали,

¹ Wood handbook: wood as an engineering material. Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2021. 543 p.

² Cui W. Characterization of arsenic, chromium and copper released from chromated copper arsenate type-C (CCA-C) treated southern pine: Ph.D dissertation. Michigan: Michigan State University, 2004. 430 p.

³ ТУ 6-09-4131-83. Акриловая кислота (стабилизированная 0,005% *p*-метоксифенола) чистый. 15 с.

⁴ ГОСТ 5852-79. Реактивы. Медь (II) уксусно-кислая 1-водная. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 12 с.

⁵ ГОСТ 4146-74. Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1983. 10 с.

⁶ ГОСТ 19627-74. Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1991. 12 с.

⁷ Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Производство пластмасс: справ. руководство / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 333 с.

⁸ Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. А.Ф. Николаева. Л.: Химия, 1972. 415 с.

замачивали в течение 40 минут в 1%-м растворе медной соли полиакриловой кислоты с разными молекулярными массами (1,7–6,0 млн а.е.м.) и оставляли на воздухе при комнатной температуре. В качестве контроля использовалась дистиллированная вода. Взвешивание образцов проводили через 1,5 часа после замачивания, на следующий день, далее каждую неделю. Длительность эксперимента составляла 4 недели.

Для определения фунгицидной активности исследуемых веществ использовались культуры грибов, относящиеся к разным таксономическим группам с разными типами метаболизма: *Fomitopsis pinicola* F-1454 (предоставлен Всероссийской коллекцией микроорганизмов (ВКМ), г. Пушкино), *Trichaptum laricinum* F-263 (предоставлен Всероссийской коллекцией промышленных микроорганизмов (ВКПМ), г. Москва), *Trichoderma harzianum* и *Hormonema macrosporum* (выделены нами из зараженной древесины в п. Новая Игирма Иркутской области и п. Таежный Красноярского края). Культуры депонированы в ВКПМ. Данные грибы являются типичными представителями дереворазрушающих и деревоокрашивающих грибов в Восточной Сибири. В эксперименте использовали стерильные тест-полоски фильтровальной бумаги 1×8 см. Равноудаленно от края и центра чашки с застывшим сусло-агаром помещали кусочки гриба (медленнорастущие грибы высаживали за 3 дня до проведения эксперимента), затем по центру стерильным пинцетом размещали бумажные полоски. 200 мкл раствора антисептика наносили на тест-полоску, не допуская растекания вещества по застывшей среде. Каждый вариант высевали в пяти повторностях. Культуры быстрорастущих грибов (*Trichaptum laricinum* и *Trichoderma harzianum*) инкубировали в термостате при температуре 26 °С в течение 7 дней, а медленнорастущих (*Fomitopsis pinicola* и *Hormonema macrosporum*) – 14 дней. Интерпретацию результатов проводили визуально и по величине зоны подавления роста грибов (в миллиметрах).

Антимикробную активность веществ определяли диск-диффузионным методом по отношению к микроорганизмам различных таксономических групп, которые часто используются в качестве стандартных тест-объектов: *Bacillus subtilis* B-407, *Enterococcus durans* B-603, *Escherichia coli* B-1238 (предоставлены ВКМ) [15]. Культуры выращивались: *Bacillus subtilis* – на картофельном агаре, *Enterococcus durans* – на модифицированной среде для молочнокислых бактерий с Твин-80 (среда № 75 ВКМ), *Escherichia coli* – на мясо-пептонном агаре. Результат учитывался по диаметру зоны подавления роста (в миллиметрах).

С целью изучения проникновения гифов грибов сквозь пленку готовили 2%-е растворы полиакриловой кислоты и куприла, а также стерильную воду и наносили на поверхность застывшего сусло-агара в чашку Петри в объеме 3 мл до полного смачивания всей поверхности, затем лишнее убрали стерильным носиком. Помещали чашки Петри в термостат при 26 °С на сутки для подсыхания растворов. В условиях стерильного бокса в центр чашки помещали кусочек гриба и инкубировали в термостате в течение 2 суток быстрорастущие грибы и 2 недель медленнорастущие. Проводили фотофиксацию на микроскопе Optika (SZO-T WF10X/22, Италия) при увеличении 0,67 unit. Результаты

оценивали визуально по качеству и количеству гифов на микрофотографиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе работы на основе полиакриловой кислоты с различными молекулярными массами была синтезирована неполная медная соль, охарактеризованная по ИК-спектрам. Полиакриловая кислота с ионами Cu^{2+} образует устойчивый комплекс, в котором в координационную сферу иона входят две ионизированные карбоксильные группы (анионы COO^-). В карбоксилатных анионах двойная связь делокализована, а валентные колебания связи CO , чувствительные к геометрии и окружению группы COO^- , расщепляются на высокочастотную (as) и низкочастотную (s) составляющие [16, 17]. В ИК-спектре синтезированного куприла (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения $\text{as}(\text{COO}^-)$ 1614 cm^{-1} и $\text{s}(\text{COO}^-)$ 1548 cm^{-1} . Валентные колебания бидентатных карбонатов C-O находятся в области 1245 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 1175 cm^{-1} относится к валентным колебаниям C-O . Валентные колебания C=O проявляются в области 1713 cm^{-1} . В ИК-спектрах полимерного металлокомплекса наблюдается широкая полоса поглощения с участием OH -групп в интервале 3208–2453 cm^{-1} (OH -ассоциированных).

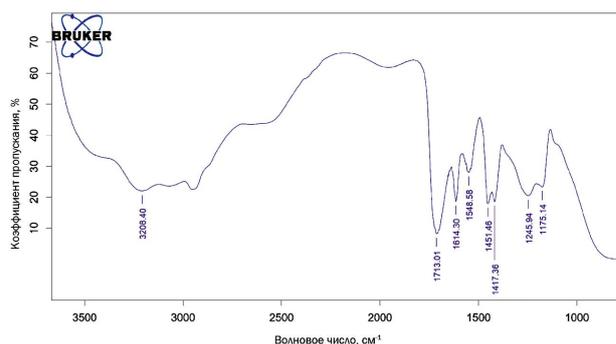


Рис. 1. Инфракрасный спектр куприла

Fig. 1. Infrared spectrum of cuprila

Для оценки степени сохранности полученного комплекса в древесине мы изучили его устойчивость к вымыванию из пропитанной древесины с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии, а также оценили эффективность против растрескивания. Кроме того, с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии подбирали наиболее эффективный способ нанесения раствора куприла на поверхность древесины. Оказалось, что наиболее эффективный способ для полученного пленочного антисептика – нанесение с последующей температурной сушкой. В первые 5 минут эксперимента количество выщелоченной меди с поверхности древесины при атмосферной сушке выше в 1,8 раза, чем при температурной сушке, а спустя 30 минут выше в 2,8 раза (табл. 1). Вымачивание образцов древесины в течение 1 часа приводит к 4,06%-му содержанию меди в растворе для антисептика, нанесенного при атмосферной сушке, и 2,85%-му – для антисептика, нанесенного с использованием температурной сушки, при этом сходное содержание меди в растворе кон-

троля составляет 7,1%. Чтобы оценить эффективность пленочного антисептика, мы дополнительно приготовили 0,38%-й раствор ацетата меди (II), который на поверхности древесины не образует ограниченно вымываемую пленку (ацетат меди брали в количестве, используемом для синтеза куприла). Поскольку температурная сушка антисептика оказалась наиболее эффективным способом нанесения куприла, в случае ацетата меди (II) сушку проводили также при температуре. Показано, что ацетат меди быстрее, чем куприл, выщелачивается с поверхности древесины (см. табл. 1).

Таблица 1. Количество меди, выщелоченной из образцов сосны, пропитанных различными растворами

Table 1. Amount of copper leached from pine samples impregnated with different solutions

Время, мин	Действующее вещество, температура сушки		
	Куприл, 22 °С	Куприл, 105 °С	Ацетат меди (II), 105 °С
	Количество выщелоченной меди, %		
5	0,60±0,03	0,33±0,02	1,68±0,08
10	1,66±0,08	0,49±0,02	1,93±0,10
15	2,66±0,13	1,03±0,05	2,88±0,14
20	3,48±0,17	1,19±0,06	3,30±0,17
25	4,07±0,20	1,48±0,07	5,74±0,29
30	4,32±0,22	1,53±0,08	6,21±0,31
60	4,06±0,20	2,85±0,14	6,74±0,34
Исходная концентрация, %			
	7,10±0,36	7,10±0,36	7,90±0,40

Несмотря на активное использование на рынке пропиток для древесины на основе водорастворимых

соединений, данных об их эффективности против растрескивания крайне мало [18]. Данные по изменению массы спилов сосны после замачивания в воде и 1%-м растворе куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты представлены в табл. 2. Оказалось, что наибольшее количество раствора впитали в себя образцы, обработанные водой. На следующий день масса образцов, обработанных куприлом, снизилась на 3,6–17,2% от исходной массы сухих образцов, в то время как значение массы спилов, обработанных водой, было близко к исходному значению массы, а для одного образца и вовсе превышало исходное на 5%. Спустя неделю средняя потеря массы для образцов А составило 41,5%, для образцов В – 39,8%, для образцов С – 40,4%, для образцов D – 39,7% (расшифровку обозначения образцов см. в табл. 2). По прошествии 2–5 недель потеря массы в образцах была незначительной (по сравнению с 1-й неделей) и не превышала 0,2% для куприлов и 0,18% для воды. Общая потеря массы на момент окончания эксперимента не отличалась для опытных и контрольных образцов. Таким образом, нанесение полиакриловых полимеров не только не снижало потери влаги, а увеличивало их. Возможно, это связано с особенностями пространственного строения самой полиакриловой кислоты. Введение в состав полимера меди способствует образованию пористой объемной структуры, способной к удерживанию и выведению воды за счет капиллярных сил.

С другой стороны, взаимодействие на поверхности раздела фаз может увеличивать количество капиллярной воды. Подобные данные были получены для ацетилированных древесных поверхностей [19]. Отсутствие видимых трещин на поверхности спилов древесины связано с небольшой их толщиной (рис. 2). В этом случае при сушке не наблюдается напряжение, обычно приводящее к появлению трещин [20].

Таблица 2. Масса спилов сосны в сухом виде и после замачивания их в 1%-м растворе куприла и воды

Table 2. Pine cuts mass in dry form and after soaking them in a 1% solution of cupril and water

Шифр	Масса образцов, г						
	сухих	через 1,5 часа	через 1 день	через 1 неделю	через 2 недели	через 3 недели	через 4 недели
1А	41,14±0,01	45,78±0,02	37,16±0,01	25,92±0,01	25,84±0,01	25,99±0,01	25,99±0,01
2А	28,15±0,01	30,64±0,01	26,63±0,02	16,33±0,02	16,28±0,02	16,37±0,02	16,38±0,01
3А	20,77±0,02	22,39±0,02	19,86±0,01	11,30±0,01	11,27±0,01	11,33±0,01	11,34±0,01
1В	42,45±0,01	46,59±0,01	37,34±0,01	26,72±0,02	26,66±0,01	26,81±0,02	26,81±0,01
2В	29,83±0,01	32,31±0,02	28,32±0,01	18,22±0,01	18,18±0,01	18,28±0,01	18,28±0,01
3В	18,21±0,01	19,90±0,01	17,55±0,01	10,29±0,01	10,26±0,01	10,32±0,02	10,32±0,01
1С	49,28±0,02	54,16±0,01	46,30±0,01	29,95±0,02	29,86±0,02	30,03±0,01	30,03±0,01
2С	30,58±0,01	33,82±0,02	29,04±0,01	18,16±0,01	18,11±0,01	18,22±0,01	18,19±0,02
3С	17,04±0,01	18,87±0,01	14,10±0,02	9,98±0,01	9,96±0,01	10,02±0,01	10,02±0,01
1D	43,04±0,01	51,09±0,02	45,21±0,01	28,09±0,01	28,01±0,01	28,16±0,01	28,17±0,01
2D	31,09±0,01	35,93±0,01	31,00±0,01	18,54±0,01	18,49±0,01	18,59±0,01	18,60±0,01
3D	22,46±0,01	26,08±0,01	22,45±0,01	12,53±0,02	12,49±0,02	12,57±0,02	12,57±0,01

Примечание. Образцы обработаны: А–С – раствором куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты: А – 1–2 млн а.е.м., В – 2–3 млн а.е.м., С – 3 и более млн а.е.м.; D – водой.

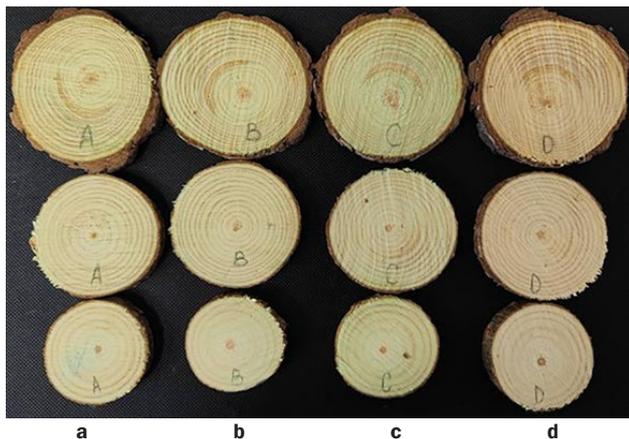


Рис. 2. Спили сосны различного диаметра, обработанные (по столбцам): а-с – раствором куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты: а – 1–2 млн а.е.м., б – 2–3 млн а.е.м., с – 3 и более млн а.е.м.; д – водой

Fig. 2. Pine cuts of different diameters treated with (by columns): а-с – cupril solution with different molecular weights of polyacrylic acid: а – 1–2 million a.m.u., б – 2–3 million a.m.u., с – 3 and more million a.m.u.; д – water

Нами исследована фунгицидная активность 2%-го раствора куприла с различными молекулярными массами исходной полиакриловой кислоты. В качестве контроля использовали ацетат меди в том количестве, которое используется для синтеза куприла (1,9 ммоль, 100 мл H₂O), а также воду. Выяснилось, что наиболее активен против грибов разных таксономических групп с разным типом метаболизма куприл со средней и высокой молекулярными массами (табл. 3, рис. 3). Так, для *Trichaptum laricinum* максимальная зона подавления роста составила 35 мм, для *Hormonema macrosporum* – 11 мм, для *Trichoderma harzianum* – 8 мм. *Fomitopsis pinicola* куприл подавлял достаточно слабо. В то же время *Fomitopsis pinicola* относится к грибам бурой гнили, которые обладают системной устойчивостью к меди. В литературе известен лишь один подобный пример, когда медьсодержащий препарат проявляет хорошую защиту от грибов, устойчивых к меди, и это 8-хинолинолат меди (оксин меди). Данное соединение предотвращает продукцию щавелевой кислоты в реакции Фентона, которая и обуславливает системную устойчивость грибов бурой гнили [21].

По данным табл. 3, подавление ацетатом меди наблюдается только в случае *Hormonema macrosporum* с небольшой зоной подавления – 8 мм.

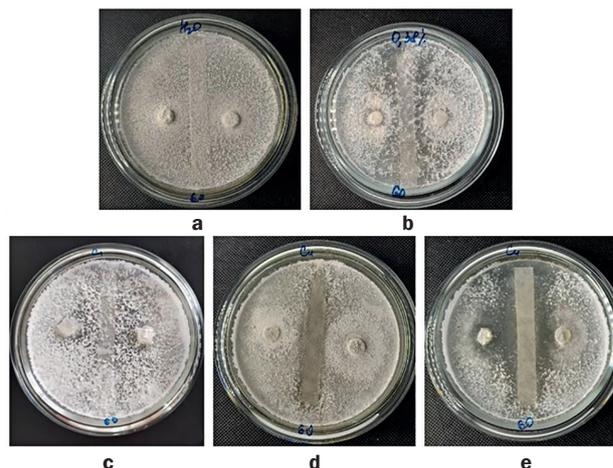


Рис. 3. Подавление *Trichaptum laricinum*: а – контроль (вода); б – ацетат меди; с-е – куприл с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты: с – 1–2 млн а.е.м., d – 2–3 млн а.е.м., e – 3 и более млн а.е.м.

Fig. 3. Suppression of *Trichaptum laricinum*: а – control (water); б – copper acetate; с-е – cupril with different molecular weights of polyacrylic acid: с – 1–2 million a.m.u., d – 2–3 million a.m.u., e – 3 and more million a.m.u.

Грибы и бактерии, разлагающие древесину, живут либо в антагонистическом, либо в мутуалистическом симбиозе [22]. Показано, что сбалансированное взаимодействие между сообществами бактерий и грибов более эффективно разрушает древесину, чем отдельные микроорганизмы [23]. В связи с этим для лучшей защиты древесины от биодеградации антисептический препарат должен обладать не только фунгицидной, но и антибактериальной активностями.

Проверка антибактериальной активности показала, что все антисептики хорошо подавляли рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis* (табл. 4). Для *Bacillus subtilis* наибольшая зона подавления роста микроорганизма 26 мм наблюдается на фоне применения куприла с высокой молекулярной массой полиакриловой кислоты (3 и более млн а.е.м.). Кроме того, только куприл с наибольшей молекулярной массой полиакриловой кислоты подавлял рост *Escherichia coli* (15 мм), в остальных же случаях подавления не было вовсе (0 мм).

На следующем этапе была изучена возможность проникновения гифов грибов сквозь пленку куприла. Полиакриловую кислоту использовали с наибольшей моле-

Таблица 3. Фунгицидная активность куприла с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты и ацетата меди (II)

Table 3. Fungicidal activity of cupril with different molecular weights of polyacrylic acid and copper acetate (II)

Действующее вещество	Концентрация, %	Молекулярная масса полиакриловой кислоты, млн а.е.м.	Зона подавления роста, мм			
			<i>Fomitopsis pinicola</i>	<i>Trichaptum laricinum</i>	<i>Trichoderma harzianum</i>	<i>Hormonema macrosporum</i>
Вода	–	–	1±0,03	0	0	1±0,29
Куприл	2,00	1–2	3±0,12	0	2±0,32	9±0,89
Куприл	2,00	2–3	4±0,15	11±0,58	8±0,58	11±0,58
Куприл	2,00	3 и более	3±0,14	35±2,6	1±0,29	9±0,58
Ac ₂ Cu*	0,38	–	0	0	0	8±0,58

Примечание. * – позитивный контроль.

Таблица 4. Бактериальная активность куприла с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты и ацетата меди (II)

Table 4. Bacterial activity of cupril with different molecular weights of polyacrylic acid and copper acetate (II)

Действующее вещество	Концентрация, %	Молекулярная масса полиакриловой кислоты, млн а.е.м.	Зона подавления роста, мм		
			<i>Enterococcus durans</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>
Куприл	1,00	1–2	12±1,1	23±1,0	0
Куприл	1,00	2–3	13±1,4	23±1,1	0
Куприл	1,00	3 и более	15±1,0	26±1,5	15±1,2
Ac ₂ Cu	0,38	–	16±1,1	18±1,4	0

кулярной массой (3 и более млн а.е.м.). По результатам проведенной микроскопии оказалось, что нанесение полиакриловой кислоты на поверхность агара никак не ухудшило проникновение гифов грибов сквозь ее пленку, результаты сопоставимы с контролем (H₂O). В тоже время нанесение куприла способствовало замедлению роста и снижению проникновения в среду агара гифов грибов (рис. 4).

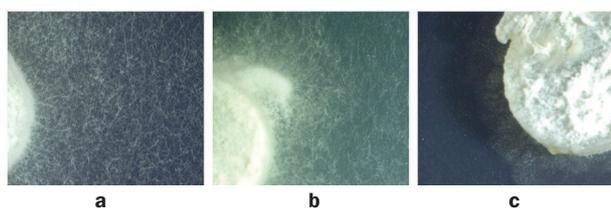


Рис. 4. Проникновение гифов *Trichaptum laricinum* в агар через пленку: а – контроль (вода); б – полиакриловая кислота; с – куприл

Fig. 4. Penetration of *Trichaptum laricinum* hyphae into agar through a film: a – control (water); b – polyacrylic acid; c – cupril

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования синтезирован и охарактеризован методом ИК-спектроскопии комплекс полиакриловой кислоты с катионами Cu²⁺ с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты. Показано, что наиболее подходящим способом нанесения раствора куприла на поверхность древесины является нанесение с последующей температурной сушкой (105 °С), поскольку выщелачивание меди из древесины происходит медленнее, в отличие от сушки при комнатной температуре (22 °С). Исследование фунгицидных свойств антисептика показало, что при использовании куприла со средней молекулярной массой полиакриловой кислоты у всех исследуемых грибов, в том числе и у *Fomitopsis pinicola*, наблюдалось наибольшее подавление роста. Проверка антибактериальной активности показала, что куприл с разными молекулярными массами полиакриловой кислоты одинаково подавлял рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis*, однако подавление *Escherichia coli* наблюдалось только в случае наибольшей молекулярной массы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Варфоломеев Ю.А. Обеспечение долговечности изделий из древесины. М.: Изд-во ИЧП «Фирма «Ассоль», 1992. 285 с.
2. Ayres P.G. Alexis Millardet: France's forgotten mycologist // *Mycologist*. 2004. Vol. 18, no. 1. P. 23–26. DOI: 10.1017/S0269-915X(04)00109-0.
3. Горшин С.Н. Консервирование древесины. М.: Лесная промышленность, 1977. 335 с.
4. Brient J.A., Manning M.J., Freeman M.H. Copper naphthenate – protecting America's infrastructure for over 100 years and its potential for expanded use in Canada and Europe // *Wood Material Science & Engineering*. 2020. Vol. 15, no. 6. P. 368–376. DOI: 10.1080/17480272.2020.1837948.
5. Eaton R.A., Hale M.D.C. Wood: decay, pests and protection. London – New York: Chapman & Hall, 1993. 546 p.
6. Townsend T., Dubey B., Tolaymat T., Solo-Gabriele H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood // *Journal of Environmental Management*. 2005. Vol. 75, no. 2. P. 105–113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.11.009.
7. Lebow S.T. Alternatives to chromated copper arsenate (CCA) for residential construction // *Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference (Orlando, 8–10 February 2004)*. Gainesville, 2004. 9 p.
8. Helsen L., Hardy A., Van Bael M.K., Mullens J. Tanalith E 3494 impregnated wood: characterisation and thermal behavior // *Journal of Analytical and Applied*

- Pyrolysis. 2007. Vol. 78, no. 1. P. 133–139. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.001.
9. Götttsch R., Marx H.-N. Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1989. Vol. 47. S. 509–513. DOI: 10.1007/BF02613036.
10. Kim G.-H., Hwang W.-J., Yoshimura T., Imamura Y. Laboratory evaluation of the termiticidal efficacy of copper HDO // *Journal of Wood Science*. 2010. Vol. 56. P. 166–168. DOI: 10.1007/s10086-009-1072-y.
11. Jakobs-Schönwandt D., Mathies H., Abraham W.-R., Pritzkow W., Stephan I., Noll M. Biodegradation of a biocide (Cu-N-cyclohexyldiazonium dioxide) component of a wood preservative by a defined soil bacterial community // *Applied and Environmental Microbiology*. 2010. Vol. 76, no. 24. P. 8076–8083. DOI: 10.1128/AEM.01092-10.
12. Freeman M.H., McIntyre C.R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems // *Forest Products Journal*. 2008. Vol. 58, no. 11. P. 6–27.
13. Sakhno T.V., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Pustovit, S.V., Sakhno Yu.E. Polymer coatings for protection of wood and wood-based materials // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2016. Vol. 6, no. 2. P. 93–110. DOI: 10.4236/aces.2016.62012.
14. Newman S., Krigbaum W.R., Laugier C., Flory P.J. Molecular dimensions in relation to intrinsic viscosities // *Journal of Polymer Science*. 1954. Vol. 14, no. 77. P. 451–462.

15. Решедько Г.К., Стецюк О.У. Особенности определения чувствительности микроорганизмов диско-диффузионным методом // Клиническая микробиология и антибактериальная химиотерапия. 2001. Т. 3. N 4. С. 348–354.

16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 535 с.

17. Tarabukina E.B., Fatullaev E.I., Filippov A.P., Abzaeva K.A. Behavior of metal complexes of polyacrylic acid in solutions // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2019. Vol. 24, no. 1. P. 10–17. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1514691.

18. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Biological durability and wood–water interactions of sorbitol and citric acid (SorCA) modified wood // Journal of Wood Science. 2023. Vol. 69. P. 34. DOI: 10.1186/s10086-023-02108-y.

19. Fredriksson M., Digaitis R., Engqvist J., Thybring E.E. Effect of targeted acetylation on wood–water interactions at high moisture states // Cellulose. 2024. Vol. 31. P. 869–885. DOI: 10.1007/s10570-023-05678-8.

20. Fu Z., Chen J., Zhang Y., Xie F., Lu Y. Review on wood deformation and cracking during moisture loss // Polymers. 2023. Vol. 15, no. 15. P. 3295. DOI: 10.3390/polym15153295.

21. Clausen C.A., Green F. Oxalic acid overproduction by copper-tolerant brown-rot basidiomycetes on southern yellow pine treated with copper-based preservatives // International Biodeterioration & Biodegradation. 2003. Vol. 51, no. 2. P. 139–144. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00098-7.

22. Embacher J., Zeilinger S., Kirchmair M., Rodriguez-R L.M., Neuhauser S. Wood decay fungi and their bacterial interaction partners in the built environment – a systematic review on fungal bacteria interactions in dead wood and timber // Fungal Biology Reviews. 2023. Vol. 45. P. 100305. DOI: 10.1016/j.fbr.2022.100305.

23. Murray A.C., Woodward S. *In vitro* interactions between bacteria isolated from Sitka spruce stumps and *Heterobasidion annosum* // Forest Pathology. 2003. Vol. 33, no. 1. P. 53–67. DOI: 10.1046/j.1439-0329.2003.00307.x.

REFERENCES

1. Varfolomeev Yu.A. *Ensuring the durability of wood products*. Moscow: Firma “Assol”; 1992, 288 p. (In Russian).

2. Ayres P.G. Alexis Millardet: France’s forgotten mycologist. *Mycologist*. 2004;18(1):23-26. DOI: 10.1017/S0269-915X(04)00109-0.

3. Gorshin S.N. *Wood preservation*. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1977, 336 p. (In Russian).

4. Brient J.A., Manning M.J., Freeman M.H. Copper naphthenate – protecting America’s infrastructure for over 100 years and its potential for expanded use in Canada and Europe. *Wood Material Science & Engineering*. 2020;15(6):368-376. DOI: 10.1080/17480272.2020.1837948.

5. Eaton R.A., Hale M.D.C. *Wood: decay, pests and protection*. London – New York: Chapman & Hall; 1993, 546 p.

6. Townsend T., Dubey B., Tolaymat T., Solo-Gabriele H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *Journal of Environmental Management*. 2005;75(2):105-113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.11.009.

7. Lebow S.T. Alternatives to chromated copper arsenate (CCA) for residential construction. In: *Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference*. 8–10 February 2004, Orlando. Gainesville; 2004, 9 p.

8. Helsen L., Hardy A., Van Bael M.K., Mullens J. Tanalith E 3494 impregnated wood: characterisation and thermal behaviour. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007;78(1):133-139. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.001.

9. Götttsch R., Marx H.-N. Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1989;47:509-513. (In German). DOI: 10.1007/BF02613036.

10. Kim G.-H., Hwang W.-J., Yoshimura T., Imamura Y. Laboratory evaluation of the termiticidal efficacy of copper HDO. *Journal of Wood Science*. 2010;56:166-168. DOI: 10.1007/s10086-009-1072-y.

11. Jakobs-Schönwandt D., Mathies H., Abraham W.-R., Pritzkow W., Stephan I., Noll M. Biodegradation of a biocide (Cu-N-cyclohexyldiazonium dioxide) component of a wood preservative by a defined soil bacterial community. *Applied and Environmental Microbiology*. 2010;76(24):8076-8083.

DOI: 10.1128/AEM.01092-10.

12. Freeman M.H., Mcintyre C.R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *Forest Products Journal*. 2008;58(11):6-27.

13. Sakhno T.V., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Pustovit S.V., Sakhno Yu.E. Polymer coatings for protection of wood and wood-based materials. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2016;6(2):93-110. DOI: 10.4236/aces.2016.62012.

14. Newman S., Krigbaum W.R., Laugier C., Flory P.J. Molecular dimensions in relation to intrinsic viscosities. *Journal of Polymer Science*. 1954;14(77):451-462.

15. Reshedko G.K., Stetciouk O.U. Specificities of the susceptibility testing by disk-diffusion method. *Clinical Microbiology and Antimicrobial Chemotherapy*. 2001;3(4):348-354. (In Russian).

16. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons; 1986, 496 p. (Russ. ed.: Nakamoto K. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Moscow: Mir; 1991, 535 p.).

17. Tarabukina E.B., Fatullaev E.I., Filippov A.P., Abzaeva K.A. Behavior of metal complexes of polyacrylic acid in solutions. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2019;24(1):10-17. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1514691.

18. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Biological durability and wood–water interactions of sorbitol and citric acid (SorCA) modified wood. *Journal of Wood Science*. 2023;69:34. DOI: 10.1186/s10086-023-02108-y.

19. Fredriksson M., Digaitis R., Engqvist J., Thybring E.E. Effect of targeted acetylation on wood–water interactions at high moisture states. *Cellulose*. 2024;31:869-885. DOI: 10.1007/s10570-023-05678-8.

20. Fu Z., Chen J., Zhang Y., Xie F., Lu Y. Review on wood deformation and cracking during moisture loss. *Polymers*. 2023;15(15):3295. DOI: 10.3390/polym15153295.

21. Clausen C.A., Green F. Oxalic acid overproduction by copper-tolerant brown-rot basidiomycetes on southern yellow pine treated with copper-based preservatives. *International*

Biodeterioration & Biodegradation. 2003;51(2):139-144.
DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00098-7.

22. Embacher J., Zeilinger S., Kirchmair M., Rodriguez-R L.M., Neuhauser S. Wood decay fungi and their bacterial interaction partners in the built environment – a systematic review on fungal bacteria interactions in dead

wood and timber. *Fungal Biology Reviews*. 2023;45:100305.
DOI: 10.1016/j.fbr.2022.100305.

23. Murray A.C., Woodward S. *In vitro* interactions between bacteria isolated from Sitka spruce stumps and *Heterobasidion annosum*. *Forest Pathology*. 2003;33(1):53-67.
DOI: 10.1046/j.1439-0329.2003.00307.x.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеева Елена Александровна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ elenamatveeva01@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1518-2738>

Кузнецова Виктория Евгеньевна,

младший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
uchiha-viksya@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2056-1839>

Усманов Руслан Тимурович,

младший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
usmanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2923-2289>

Самульцев Дмитрий Олегович,

к.х.н., заместитель директора,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
samulcev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Беловежец Людмила Александровна,

д.б.н., заведующий лабораторией,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
lyu-sya@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena A. Matveeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ elenamatveeva01@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1518-2738>

Victoria E. Kuznetsova,

Junior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
uchiha-viksya@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2056-1839>

Ruslan T. Usmanov,

Junior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
usmanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2923-2289>

Dmitriy O. Samultsev,

Cand. Sci. (Chemistry), Deputy Director,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
samulcev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Lyudmila A. Belovezhets,

Dr. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
lyu-sya@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Вклад авторов

Е.А. Матвеева – проведение исследования, визуализация, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.
В.Е. Кузнецова – проведение исследования, визуализация, написание черновика рукописи.
Р.Т. Усманов – проведение исследования.
Д.О. Самульцев – разработка концепции, разработка методологии.
Л.А. Беловежец – научное руководство, разработка концепции, разработка методологии, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.10.2024.
Одобрена после рецензирования 28.11.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

Contribution of the authors

Elena A. Matveeva – investigation, visualization, writing – original draft, writing – review & editing.
Victoria E. Kuznetsova – investigation, visualization, writing – original draft.
Ruslan T. Usmanov – investigation.
Dmitriy O. Samultsev – conceptualization, methodology.
Lyudmila A. Belovezhets – supervision, conceptualization, methodology, writing – original draft, writing – review & editing.

Conflict of interest

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 22.10.2024.
Approved after reviewing 28.11.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.

Научная статья
УДК 581.1
EDN: ZHJMGT
DOI: 10.21285/achb.967



Влияние состава питательной среды и физиологического состояния экспланта на процессы формирования и развития каллусов у озимой и яровой пшеницы *Triticum aestivum* L.

П.А. Федотов*✉, И.В. Любушкина**

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

**Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Каллусные культуры давно используются во многих работах для изучения физиологических процессов и влияния факторов окружающей среды на растительный организм. Большое значение, в том числе и для сельского хозяйства, имеют каллусные культуры злаков, в частности пшеницы *Triticum aestivum* L. Тем не менее индукция каллуса и его эффективный рост осложняются генетическими и физиологическими особенностями конкретного вида или сорта. В связи с этим целью проведенного исследования было изучение особенностей роста каллусных культур озимой и яровой пшеницы на разных питательных средах, а также выявление оптимальной среды для индукции каллусогенеза и эффективного роста каллусов. В качестве эксплантов использовали зародыши набухших и сухих семян. Зародыш изолировали от семени и инкубировали на среду Мурасиге – Скуга, среду Гамборга и среду Чу, модифицированную микросолями среды Блейдса, в асептических условиях. В качестве регулятора роста использовали 2,4-дихлорфеноксисуксиную кислоту в концентрации 2,5 мг/л. Зародыши культивировали в течение 3 недель в темноте при температуре 26 °С. Для оценки эффективности питательных сред регистрировали частоту каллусогенеза и прирост биомассы каллуса. Активная индукция каллусогенеза наблюдалась на всех используемых средах в культуре сухих зародышей озимой и яровой пшеницы. В случае использования набухших зародышей максимальная частота каллусообразования у озимой пшеницы наблюдалась на среде Мурасиге – Скуга, у яровой – на среде Гамборга. Учитывая скорость роста каллусов, наиболее подходящими для культивирования эксплантов озимой пшеницы были среды Мурасиге – Скуга и Чу, а для культивирования эксплантов яровой пшеницы – среда Гамборга.

Ключевые слова: *Triticum aestivum* L., зрелые зародыши, среда Гамборга, среда Чу, среда Мурасиге – Скуга

Благодарности. Работа выполнена с использованием коллекций Центра коллективного пользования «Биоресурсный центр» и оборудования Центра коллективного пользования «Биоаналитика» Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Россия).

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (номер государственной регистрации 121031300009-4).

Для цитирования: Федотов П.А., Любушкина И.В. Влияние состава питательной среды и физиологического состояния экспланта на процессы формирования и развития каллусов у озимой и яровой пшеницы *Triticum aestivum* L. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 42–50. DOI: 10.21285/achb.967. EDN: ZHJMGT.

Effect of culture medium and physiological state of the explant on callus formation and development in winter and spring wheat (*Triticum aestivum* L.)

Pavel A. Fedotov*✉, Irina V. Lyubushkina**

*Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

**Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Callus cultures have long been used in many works to study physiological processes and the effects of environmental factors on plant organisms. Of great importance, including for agriculture, are the callus cultures of cereals, specifically *Triticum aestivum* L. (wheat). However, callus induction and its effective growth are complicated by the genetic and physiological characteristics of a particular species or cultivar. In this connection, the study was aimed at examining the growth of callus cultures of winter and spring wheat on different growth media, as well as identifying the optimal medium for callus induction and effective callus growth. As explants, the study used the germs of imbibed and dry seeds. The germ was isolated from the seed and incubated on Murashige and Skoog medium, Gamborg medium, and Chu medium (modified with the microsalts of Blaydes medium) under aseptic conditions. As a growth regulator, the study used 2,4-dichlorophenoxyacetic acid at a concentration of 2.5 mg/L. The germs were cultivated for three weeks at 26 °C in the dark. In order to evaluate the effectiveness of culture media, the callus formation rate and callus biomass growth were recorded. Active callus induction was observed in the culture of dry winter and spring wheat germs on all of the used media. In the case of imbibed germs, the maximum callus formation rate in winter wheat was observed on Murashige and Skoog medium, whereas in spring wheat, it was observed on Gamborg medium. In terms of the callus growth rate, Murashige and Skoog medium and Chu medium were found to be more appropriate for cultivating winter wheat explants, while Gamborg medium showed better results for cultivating spring wheat explants.

Keywords: *Triticum aestivum* L., mature germs, Gamborg medium, Chu medium, Murashige and Skoog medium

Acknowledgment. The study was carried out using the equipment of the Centers for collections of The Core Facilities "Bioresource Center" and equipment of The Core Facilities Center "Bioanalytics" at The Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Funding. The work was carried out within the framework of a state assignment of the Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry (Siberian Branch, Russian Academy of Sciences) (no. 122041100049-0)

For citation: Fedotov P.A., Lyubushkina I.V. Effect of culture medium and physiological state of the explant on callus formation and development in winter and spring wheat (*Triticum aestivum* L.). *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):42-50. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.967. EDN: ZHJMG7.

ВВЕДЕНИЕ

Каллус представляет собой однородную массу недифференцированных тотипотентных клеток, образующихся из раневой меристемы, способных делиться при благоприятных условиях и достаточной концентрации ростовых факторов и питательных веществ [1]. Каллусные культуры используются во многих исследовательских работах [2], в том числе для изучения процессов роста и деления клеток [3], а также для определения специфичности ответа растения на действие стрессовых факторов различного происхождения [4]. При получении каллусной культуры необходимо учитывать не только состав питательной среды, но и физиологическое состояние экспланта и его локализацию в растительном организме. От локализации зависит генетическая стабильность материала [5], что важно учитывать при длительном культивировании. Локализация экспланта и его физиологическое состояние

также определяют особенности накопления различных метаболитов и регенеративную способность [6].

Существуют стандартные методы культивирования каллусных культур, однако при работе с определенным объектом могут возникнуть трудности, обусловленные его сорто- и видоспецифичностью [7]. В этом случае требуется адаптировать условия культивирования к данному объекту, что может отражаться в изменении состава питательной среды [8]. Сорто- и видоспецифичность растения может проявляться в особенностях метаболизма и способностью к накоплению определенных соединений [9–11], особенностях оптимума условий культивирования [12] и ответной реакции растения на стрессовые факторы [13]. Совокупность данных факторов может затруднить применение питательных сред стандартного состава, что делает необходимой их модификацию путем добавления или исключения

отдельных компонентов либо изменения их концентрации [14].

В рамках нашего исследования работа проводилась с использованием озимой и яровой форм пшеницы *Triticum aestivum* L., относящейся к семейству злаковых. Выращивание каллусных культур осложняется их генетической и эпигенетической изменчивостью, что приводит к возникновению соматональных вариаций [15, 16], и высокой селективностью к составу питательной среды [17]. Кроме этого, серьезной проблемой, возникающей при культивировании зрелых зародышей пшеницы *in vitro*, является их низкая способность к регенерации и каллусогенезу [18]. Оптимизация условий культивирования и состава питательных сред необходимы в большинстве случаев для повышения пролиферативной способности изучаемого объекта [19]. Такие подготовительные эксперименты трудоемки и занимают немало времени, поэтому исследования, посвященные сравнению особенностей каллусогенеза у сложных для перевода в условия *in vitro* объектов, весьма актуальны, поскольку позволяют получить необходимый результат с меньшими трудозатратами. Зачастую исследователи выбирают среду Мурасиге – Скуга без проведения предварительного анализа, однако для некоторых форм злаков могут использоваться с большей эффективностью и другие среды, которые позволят достичь желаемого результата за более короткий срок. В связи с этим в нашей работе впервые проведено сравнение особенностей каллусогенеза у двух форм мягкой пшеницы (озимой и яровой) на различных по составу средах с использованием различающихся по физиологическому состоянию эксплантов – зрелых зародышей, изолированных из сухих и набухших семян. Для определения чувствительности каллусной культуры к составу питательной среды использовали среду Мурасиге – Скуга (МС), среду Гамборга (В₅) и среду Чу (N₆), модифицированную добавлением микросолей среды Блейдса [20]. МС считается универсальной средой при работе с каллусными культурами различных видов растений, однако среды В₅ и N₆ также находят свое применение, в том числе при работе со злаковыми культурами [21, 22].

Целью представленного исследования являлось проведение сравнительного анализа каллусогенеза и роста каллусных культур озимой (сорт Иркутская) и яровой (сорт Новосибирская 29) пшеницы на разных питательных средах при использовании различающихся по физиологическому состоянию эксплантов и выявление наиболее оптимальных условий культивирования и состава среды. Проводился учет прироста биомассы каллусов и частоты их образования, так как эффективность культивирования обуславливается обычно совокупностью этих параметров [23, 24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали зрелые сухие и набухшие семена озимой (сорт Иркутская) и яровой (сорт Новосибирская 29) форм пшеницы *Triticum aestivum* L. Семена предварительно обрабатывали мыльным раствором и помещали в 1%-й раствор КМnO₄ для стерилизации на 20 мин. Для набухания семена впоследствии выдерживали в дистиллированной воде 24 ч. Для изоляции сухих зародышей использо-

вались семена сразу после стерилизации КМnO₄, а для изоляции набухших зародышей – семена после стерилизации и процедуры набухания. Изолированные зародыши дополнительно стерилизовали 5%-м раствором гипохлорита натрия в течение 20–30 мин, после чего трижды промывали стерильной дистиллированной водой.

После получения и стерилизации растительного материала зародыши помещались на твердые питательные среды: среду МС, среду В₅ и среду N₆, модифицированную микросолями Блейдса. В качестве источника углеводов использовали сахарозу в конечной концентрации 3%. Все среды содержали в своем составе: пиридоксин (1 мг/л), никотиновую кислоту (0,5 мг/л), глицин (2 мг/л) и миоинозитол (0,001%). Содержание тиамин в средах МС и N₆ составило 1 мг/л, а в среде В₅ – 10 мг/л. Среда N₆ содержала также аскорбиновую кислоту (1 мг/л). В качестве стимулятора роста использовали 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (2,4-Д) в концентрации 2,5 мг/л. Культивирование эксплантов проводилось при постоянном температурном режиме 26 °С в темноте в течение 3 недель.

По истечении периода культивирования проводился учет каллусообразования. Для этого рассчитывали отношение образовавшихся каллусов к числу посаженных эксплантов. В этот же период с интервалом в 1 неделю проводился учет прироста сырой биомассы каллусов (в миллиграммах). Для этого каллус извлекали из питательной среды и взвешивали на аналитических весах. Определение вышеописанных параметров проводилось не менее чем в трех повторностях ($n = 3$). Нормальность распределения определяли с помощью теста Шапиро – Уилкса. Данные представлены как $M \pm SD$. Статистическую значимость различий между вариантами определяли с помощью ANOVA. Различающиеся варианты отмечены на графиках и диаграммах разными буквами при $p < 0,05$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе регистрировались такие параметры, как частота каллусообразования и прирост биомассы каллуса в процессе культивирования изолированных зрелых зародышей сухих и набухших семян озимой и яровой пшеницы. Так как при набухании зародышей происходит интенсификация обмена веществ, можно предположить, что данный фактор способен оказать влияние на частоту каллусогенеза и прирост биомассы. Выявление чувствительности изучаемых сортов пшеницы к изменению состава питательной среды и его оптимизация явились важными аспектами нашей работы.

Использование двух различных форм пшеницы – озимой и яровой – было обусловлено необходимостью выявить, как влияют их физиологические и генетические различия на рост каллусных культур исследуемых сортов. Как известно, озимая и яровая формы пшеницы отличаются по времени колошения и реакции на длину светового дня, что обусловлено наличием разного состояния аллелей генов *Vrn-A1 Vrn-B1 Vrn-D1* [25]. Было предположено, что предварительное замачивание семян может способствовать ускоренной адаптации эксплантов при введении в культуру и повысить частоту деления клеток.

Обнаружено, что при культивировании зародышей, изолированных из сухих семян, частота образования

калусов у озимой и яровой пшеницы статистически значимо не различалась и составляла примерно 70% на всех исследуемых средах (рис. 1). В работе [26] частота калусообразования на среде МС у озимых и яровых сортов также была близкой к 70%, что согласуется с полученными нами результатами.

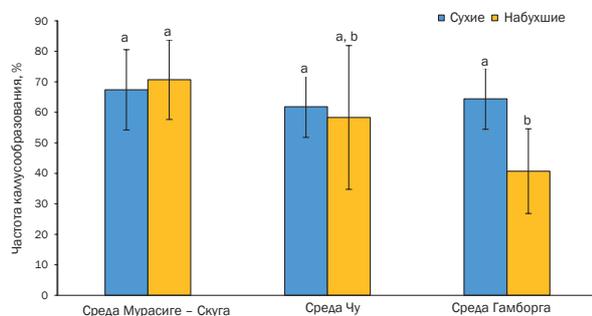


Рис. 1. Влияние состава среды культивирования на частоту калусообразования в культуре зародышей озимой пшеницы, изолированных из сухих и набухших семян ($M \pm SD$, $n = 3-5$; статистически значимых различий выявлено не было)

Fig. 1. Effect of the cultivation medium composition on the frequency of callus formation in the culture of winter wheat embryos isolated from dry and swollen seeds ($M \pm SD$, $n = 3-5$; there were no statistically significant differences)

При культивировании зародышей озимой пшеницы, полученных из набухших семян, максимальная частота калусообразования наблюдалась на средах МС и N_6 и была равна примерно 60–70%, что соответствовало показателям, рассчитанным при анализе культивирования зародышей сухих семян (рис. 2). В работе [18], посвященной изучению калусогенеза пшеницы, авторами которой также использовались зародыши, извлеченные из набухших семян, частота калусообразования по окончании культивирования на среде МС составляла примерно 76%, что сопоставимо с результатами нашей работы.

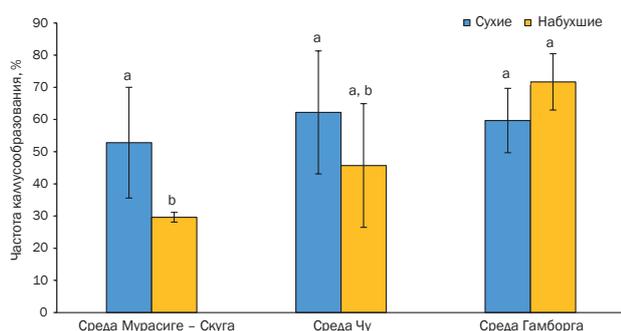


Рис. 2. Влияние состава среды культивирования на частоту калусообразования в культуре зародышей яровой пшеницы, изолированных из сухих и набухших семян ($M \pm SD$, $n = 3-5$; статистически значимых различий выявлено не было)

Fig. 2. Effect of the cultivation medium composition on the frequency of callus formation in the culture of spring wheat embryos isolated from dry and swollen seeds ($M \pm SD$, $n = 3-5$; there were no statistically significant differences)

У яровой пшеницы максимальная частота калусогенеза наблюдалась, напротив, на среде V_5 и также составила примерно 70% (см. рис. 2). В целом значения частоты калусообразования при использовании набухших зародышей были более вариабельны, что доказывает их большую чувствительность к составу среды, в то время как культивирование зародышей, не подвергавшихся набуханию, показало стабильно высокую частоту калусогенеза на всех трех средах.

Частота калусообразования, отмеченная на среде МС после культивирования зародышей, изолированных из сухих семян, независимо от формы пшеницы, оставалась стабильно высокой и составила примерно 60%. В исследовании [27] при культивировании зрелых зародышей нескольких сортов яровой пшеницы на среде МС средняя частота калусообразования также составляла около 60%. Относительно высокая и стабильная индукция калусогенеза может свидетельствовать о высокой адаптационной способности эксплантов, изолированных из сухих семян яровой пшеницы различных сортов, к составу данной среды.

Образование калусов может являться промежуточным этапом получения растений-регенерантов [28, 29]. Следует отметить, что в ряде работ для повышения частоты образования калусов, а также индукции морфогенеза в культуре могут использоваться не только растительные гормоны в различных концентрациях, но и наночастицы различных металлов [29–31]. Тем не менее обычно в таких работах не учитывается скорость прироста биомассы калусов, хотя данный показатель может отражать физиологическое состояние каллуса и степень адаптации к составу среды. В ходе нашей работы был осуществлен анализ прироста массы калусов озимой и яровой пшеницы на трех питательных средах и проведено сравнение скорости прироста биомассы калусов в зависимости от физиологического состояния эксплантов, изолированных из сухих или набухших семян. Известно, что предварительное замачивание семян увеличивает содержание воды в клетках семени и стимулирует активность гидролитических ферментов (амилазы, целлюлазы, ксилазы), преобразующих высокомолекулярные запасные вещества в более доступные простые соединения [32]. При достаточном содержании воды семя переходит к стадии прорастания, или стадии активного роста [33]. При этом происходит активация клеточного цикла и изменение гормонального состава в семени [34]. Эти факторы могут способствовать более быстрой адаптации клеток экспланта к условиям *in vitro* и обеспечивать высокую скорость роста.

Действительно, сравнение скоростей роста калусов, изолированных из сухих и набухших семян, показало, что высокие скорости роста были характерны для калусов, полученных из зародышей набухших семян. Так, при культивировании зародышей озимой пшеницы, изолированных из сухих семян, максимальный прирост биомассы калусов наблюдался на среде МС, и к концу культивирования средняя масса одного каллуса была примерно 45 мг. На средах N_6 и V_5 этот показатель был ниже почти в 2 раза и составлял примерно 28 и 20 мг соответственно (рис. 3, а).

При изучении прироста биомассы калусов озимой пшеницы в культуре зародышей, изолированных из

набухших семян, по истечении периода культивирования средняя масса каллуса была примерно в 2 раза выше (рис. 3, б), чем в предыдущем эксперименте при культивировании зародышей сухих семян (см. рис. 3, а). Максимальный рост каллусов наблюдался на среде МС – после 1 недели масса каллуса достигала примерно 45 мг, что было сопоставимо с результатом, полученным после 3 недель культивирования на той же среде зародышей, изолированных из сухих семян (см. рис. 3, б). К концу 3-й недели масса каллусов достигала примерно 75 мг, что было выше полученного результата при культивировании зародышей, изолированных из сухих семян, примерно в 2 раза. Показатели роста, полученные при культивировании эксплантов на средах N₆ и B₅, также более чем в 2 раза превышали показатели, полученные при культивировании зародышей сухих семян на тех же средах, и достигали примерно 60 и 65 мг соответственно (см. рис. 3, б).

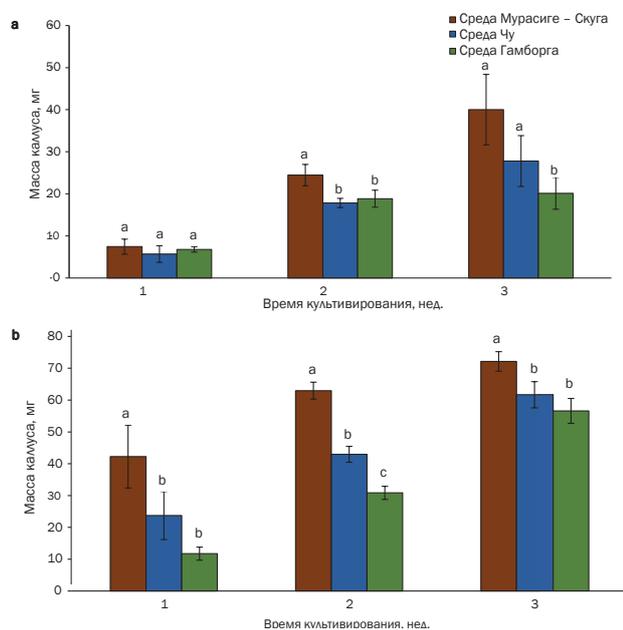


Рис. 3. Влияние состава среды культивирования на прирост биомассы каллусов в культуре зародышей озимой пшеницы: а – изолированных из сухих семян; б – изолированных из набухших семян ($M \pm SD$, $n = 3-5$)

Fig. 3. Effect of the cultivation medium composition on the growth of callus biomass in the culture of winter wheat embryos: а – isolated from dry seeds; б – isolated from swollen seeds ($M \pm SD$, $n = 3-5$)

В случае культивирования зародышей яровой пшеницы, изолированных из сухих семян, наблюдался стабильный прирост биомассы на всех используемых средах и к концу 1-й недели культивирования показатели были примерно равны и значительно не различались – они составляли 22–28 мг (рис. 4, б). Следует отметить, что после 1 недели культивирования масса каллусов не достигала даже 10 мг как у яровой, так и у озимой пшеницы на всех трех средах, что могло быть связано с состоянием покоя, в котором находились сухие семена, и адаптацией изолированных клеток к питательной среде (см. рис. 3, а; рис. 4, а).

По результатам культивирования зародышей яровой пшеницы, изолированных из набухших семян,

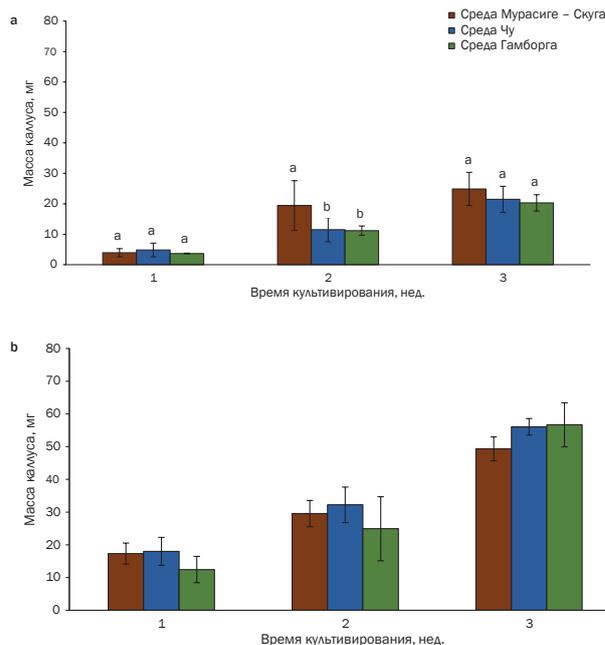


Рис. 4. Влияние состава среды культивирования на прирост биомассы каллусов в культуре зародышей яровой пшеницы: а – изолированных из сухих семян; б – изолированных из набухших семян ($M \pm SD$, $n = 3-5$)

Fig. 4. Effect of the cultivation medium composition on the growth of callus biomass in the culture of spring wheat embryos: а – isolated from dry seeds; б – isolated from swollen seeds ($M \pm SD$, $n = 3-5$)

к концу 3-й недели показатели массы на всех трех средах были примерно равны и составляли около 60 мг, что почти в 3 раза больше показателей, полученных при культивировании сухих семян (см. рис. 3, а).

Таким образом, при использовании в качестве эксплантов зародышей набухших семян высокая скорость прироста биомассы каллуса наблюдалась как у озимой, так и у яровой пшеницы вне зависимости от состава среды, что может быть обусловлено ускоренным обменом веществ [32–34] и, как следствие, более быстрой адаптацией изолированных клеток к питательной среде [34]. Повышенная адаптивная способность клеток может объясняться активацией ферментов, мобилизацией питательных веществ, а также ускоренным синтезом стрессовых белков и включением механизмов антиоксидантной защиты в адаптивный процесс [35, 36].

В соответствии с изложенным в данной работе установлено, что для получения стабильной каллусной культуры у озимой пшеницы можно использовать не только среду МС, но также среды N₆ и B₅, на что указывают высокая частота каллусогенеза и скорость роста каллусов (см. рис. 1, 3, а, б). Для получения культуры яровой пшеницы предпочтительнее выбирать среды N₆ и B₅.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что состав питательной среды не оказывал серьезного воздействия на частоту каллусообразования озимой и яровой пшеницы при культивировании зародышей, изолированных из сухих семян. Результат культивирования показал стабильно высокую частоту каллусогенеза на

всех используемых средах как у озимой, так и у яровой пшеницы, что позволяет рекомендовать сухие зародыши в качестве эксплантов без необходимости адаптации состава среды культивирования.

Выявлено, что состав сред МС и N₆ был наиболее подходящим для культивирования зародышей озимой пшеницы, изолированных из набухших семян. В случае яровой пшеницы оптимальными средами для культивирования зародышей набухших семян являлись среды N₆ и B₅.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ikeuchi M., Sugimoto K., Iwase A., Plant callus: mechanisms of induction and repression // *The Plant Cell*. 2013. Vol. 25, no. 9. P. 3159–3173. DOI: 10.1105/tpc.113.116053.

2. Efferth T. Biotechnology applications of plant callus cultures // *Engineering*. 2019. Vol. 5, no. 1. P. 50–59. DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.006.

3. Круглова Н.Н., Сельдмирова О.А., Зинатулина А.Е. Каллус *in vitro* как модельная система для изучения органогенеза растений // *Известия Уфимского научного центра Российской академии наук*. 2019. N 2. С. 44–54. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-44-54. EDN: QYQONZ.

4. Зинатулина А.Е. Модельная система «зародыш – зародышевый каллус» в экспресс-оценке стрессовых и антистрессовых воздействий (на примере злаков) // *Экобиотех*. 2020. Т. 3. N 1. С. 38–50. DOI: 10.31163/2618-964X-2020-3-1-38-50. EDN: DBPBWZ.

5. Rebrov A. Improvement of the copy-book of nutrient medium for input of meristems of grapes in the culture of *in vitro* // *E3S Web of Conferences*. 2020. Vol. 210. P. 05015. DOI: 10.1051/e3sconf/202021005015.

6. Иванова Н.Н., Цюпка В.А., Корзина Н.В. Влияние состава питательной среды на сохранение жизнеспособности и генетической стабильности эксплантов хризантемы садовой при депонировании *in vitro* // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13. N 4. С. 483–493. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-483-493. EDN: RSMMRT.

7. Семенова Д.А., Молканова О.И., Ахметова Л.Р., Митрофанова И.В. Влияние состава питательной среды на регенерацию *in vitro* некоторых сортов *Clematis* L. // *Вестник КрасГАУ*. 2023. N 4. С. 66–73. DOI: 10.36718/1819-4036-2023-4-66-73. EDN: NVJKFC.

8. Sagharyan M., Ganjeali A., Cheniany M., Mousavi Kouhi S.M. Optimization of callus induction with enhancing production of phenolic compounds production and antioxidants activity in callus cultures of *Nepeta binaloudensis* Jamzad (Lamiaceae) // *Iranian Journal of Biotechnology*. 2020. Vol. 18, no. 4. P. 47–55. DOI: 10.30498/IJB.2020.2621.

9. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Бондарев А.А., Пономарёва Я.В., Миронова С.О. Выбор оптимальных условий накопления и извлечения фенольных соединений из биотехнологического сырья представителей *Iris* L. // *Химия растительного сырья*. 2020. N 2. С. 249–260. DOI: 10.14258/jcprm.2020026333. EDN: JMGELH.

10. Есичев А.О., Бессчетнова Н.Н., Бессчетнов В.П. Видоспецифичность пигментного состава хвои представителей рода лиственница // *Хвойные бореальной зоны*. 2021. Т. 39. N 4. С. 313–321. EDN: OOCCHU.

11. Бессчетнов В.П., Бессчетнова Н.Н., Бессчетнов П.В. Наследственная обусловленность видоспеци-

фичности тополей по содержанию крахмала в тканях побегов // *Лесной вестник*. 2021. Т. 25. N 1. С. 22–31. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-1-22-31. EDN: YPBZBN.

12. Новиков О.О., Романова М.С., Леонова Н.И., Хаксар Е.В. Чудинова Ю.В. Изучение влияния различного состава питательных сред на растения картофеля сортов Памяти Рогачева и Кетский в культуре *in vitro* // *Инновации и продовольственная безопасность*. 2018. N 4. С. 39–45. DOI: 10.31677/2311-0651-2018-0-4-39-45. EDN: YQHEGT.

13. Abdelsalam N.R., Grad W.E., Ghura N.S.A., Khalid A.E., Ghareeb R.Y., Desoky E.-S.M., et al. Callus induction and regeneration in sugarcane under drought stress // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021. Vol. 28, no. 12. P. 7432–7442. DOI: 10.1016/j.sjbs.2021.08.047.

14. Mamdouh D., Smetanska I. Optimization of callus and cell suspension cultures of *Lycium schweinfurthii* for improved production of phenolics, flavonoids, and antioxidant activity // *Horticulturae*. 2022. Vol. 8, no. 5. P. 394. DOI: 10.3390/horticulturae8050394.

15. Ghosh A., Ugamberdiev A.U., Debnath S.C. Tissue culture-induced DNA methylation in crop plants: a review // *Molecular Biology Reports*. 2021. Vol. 48. P. 823–841. DOI: 10.1007/s11033-020-06062-6.

16. Kaeppler S.M., Phillips R.L. Tissue culture-induced DNA methylation variation in maize // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1993. Vol. 90, no. 19. P. 8773–8776. DOI: 10.1073/pnas.90.19.8773.

17. Mohammed A.H., Baldwin B.S. Investigation of media for wheat (*Triticum aestivum* L.) immature embryo culture // *Journal of Crop Science and Biotechnology*. 2024. Vol. 27. P. 331–337. DOI: 10.1007/s12892-023-00233-0.

18. Tamimi S.M., Othman H. Callus induction and regeneration from germinating mature embryos of wheat (*Triticum aestivum* L.) // *Sains Malaysiana*. 2021. Vol. 50, no. 4. P. 889–896. DOI: 10.17576/jsm-2021-5004-01.

19. Miroshnichenko D.N., Filipov M.V., Dolgov S.V. Medium optimization for efficient somatic embryogenesis and *in vitro* plant regeneration of spring common wheat varieties // *Russian Agricultural Sciences*. 2013. Vol. 39. P. 24–28. DOI: 10.3103/S1068367413010175.

20. Blaydes D.F. Interaction of kinetin and various inhibitors in the growth of soybean tissue // *Physiologia Plantarum*. 1966. Vol. 19, no. 3. P. 748–753. DOI: 10.1111/j.1399-3054.1966.tb07060.x.

21. Patial M., Chaudhary H.K., Sharma N., Sundaresha S., Kapoor R., Pal D., et al. Effect of different *in vitro* and *in vivo* variables on the efficiency of doubled haploid production in *Triticum aestivum* L. using *Imperata cylindrica*-mediated chromosome elimination technique // *Cereal Research Communications*. 2021. Vol. 49. P. 133–140. DOI: 10.1007/s42976-020-00069-2.

22. Uranbey S., Akdoğan G., Ahmed H.A.A., Çalişkan M. The effects of different basal medium, combinations

of auxin and cytokinin, solidification types and pre-cold treatments on embryonic callus and shoot development in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars // Mustafa Kemal University Journal of Agricultural Sciences. 2020. Vol. 25, no. 2. P. 127–137. DOI: 10.37908/mkutbd.686209.

23. Фоменко Н.Г., Жолобова О.О. Индукция каллусогенеза и непрямого морфогенеза гибрида *Populus deltoides* Marshall × *Populus alba* L. в условиях *in vitro* // Научно-агрономический журнал. 2024. N 2. С. 76–81. DOI: 10.34736/FNC.2024.125.2.011.76-81. EDN: VWPZNU.

24. Klimek-Chodacka M., Kadluczka D., Lukasiewicz A., Malec-Pala A., Baranski R., Grzebelus E. Effective callus induction and plant regeneration in callus and protoplast cultures of *Nigella damascena* L. // Plant Cell, Tissue and Organ Culture. 2020. Vol. 143. P. 693–707. DOI: 10.1007/s11240-020-01953-9.

25. Адонина И.Г., Зорина М.В., Мехдиева С.П., Леонова И.Н., Комышев Е.Г., Тимонова Е.М. [и др.]. Характеристика синтетической линии пшеницы – потенциального источника хозяйственно ценных признаков // Письма в Вавилонский журнал генетики и селекции. 2023. Т. 9. N 3. С. 117–125. DOI: 10.18699/LettersVJ-2023-9-15. EDN: KIZMRF.

26. Гумерова Г.Р., Галимова А.А., Кулуев Б.Р. Каллусообразование и органогенез мягкой пшеницы с использованием зрелых зародышей в качестве эксплантов // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2023. Т. 184. N 2. С. 19–28. DOI: 10.30901/2227-8834-2023-2-19-28. EDN: MDONSA.

27. Трушина Н.А., Печёрина А.А., Воденев В.А., Брилкина А.А. Анализ регенерационного потенциала нескольких сортов мягкой яровой пшеницы *Triticum aestivum* L. в культуре *in vitro* // Биомика. 2023. Т. 15. N 4. С. 263–271. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2023-23. EDN: QFOTRE.

28. Fatine M., Houda E.Y., Younes E.G., Atmane R. Efficient callogenesis and plant regeneration in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties // Acta fytotechnica et zootechnica. 2023. Vol. 26, no. 3. P. 273–284. DOI: 10.15414/afz.2023.26.03.273-284.

29. Türkoğlu A., Haliloğlu K., Demirel F., Aydin M., Çiçek S., Yiğider E., et al. Machine learning analysis of the

impact of silver nitrate and silver nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.): callus induction, plant regeneration, and DNA methylation // Plants. 2023. Vol. 12, no. 24. P. 4151. DOI: 10.3390/plants12244151.

30. Sarigül K., Haliloğlu K., Türkoğlu A., Nadaroğlu H., Alaylı A. Ce₂O₃ nanoparticle synthesis, characterization, and application to callus formation and plant regeneration from mature embryo culture of wheat (*Triticum aestivum* L.) // Plant Cell, Tissue and Organ Culture. 2024. Vol. 158. P. 49. DOI: 10.1007/s11240-024-02842-1.

31. Муратова С.А., Хорошкова Ю.В. Индукция каллуса *in vitro* и регенерация адвентивных побегов из листовых эксплантов гейхеры гибридной // Тимирязевский биологический журнал. 2023. N 2. С. 28–36. DOI: 10.26897/2949-4710-2023-2-28-36. EDN: KMCNDK.

32. Zulueta-Rodríguez R., Hernandez-Montiel L.G., Murillo-Amador B., Rueda-Puente E.O., Capistrán L.L., Troyo-Diéguez E., et al. Effect of hydropriming and biopriming on seed germination and growth of two Mexican fir tree species in danger of extinction // Forests. 2015. Vol. 6, no. 9. P. 3109–3122. DOI: 10.3390/f6093109.

33. Bareke T. Biology of seed development and germination physiology // Advances in Plants & Agricultural Research. 2018. Vol. 8, no. 4. P. 336–346. DOI: 10.15406/apar.2018.08.00335.

34. Marthandan V., Geetha R., Kumutha K., Renganathan V.G., Karthikeyan A., Ramalingam J. Seed priming: a feasible strategy to enhance drought tolerance in crop plants // International Journal of Molecular Sciences. 2020. Vol. 21, no. 21. P. 8258. DOI: 10.3390/ijms21218258.

35. Afzal I., Rauf S., Basra S.M.A., Murtaza G. Halopriming improves vigor, metabolism of reserves and ionic contents in wheat seedlings under salt stress // Plant, Soil and Environment. 2008. Vol. 54, no. 9. P. 382–388. DOI: 10.17221/408-PSE.

36. Jafar M.Z., Farooq M., Cheema M.A., Afzal I., Basra S.M.A., Wahid M.A., et al. Improving the performance of wheat by seed priming under saline conditions // Journal of Agronomy and Crop Sciences. 2012. Vol. 198, no. 1. P. 38–45. DOI: 10.1111/j.1439-037X.2011.00485.x.

REFERENCES

1. Ikeuchi M., Sugimoto K., Iwase A., Plant callus: mechanisms of induction and repression. *The Plant Cell*. 2013;25(9):3159–3173. DOI: 10.1105/tpc.113.116053.

2. Efferth T. Biotechnology applications of plant callus cultures. *Engineering*. 2019;5(1):50–59. DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.006.

3. Kruglova N.N., Seldimirova O.A., Zinatullina A.E. Callus *in vitro* as a model system for the study of plant organogenesis. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2019;2:44–55. (In Russian). DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-44-54. EDN: QYQONZ.

4. Zinatullina A.E. The model system “embryo – embryonic callus” in express evaluation of stress and anti-stress effects (on the example of cereals). *Ecobiotech*. 2020;3(1):38–50. (In Russian). DOI: 10.31163/2618-964X-2020-3-1-38-50. EDN: DBPBWZ.

5. Rebrov A. Improvement of the copy-book of nutrient medium for input of meristems of grapes in the culture of *in vitro*. *E3S Web of Conferences*. 2020;210:05015. DOI: 10.1051/e3sconf/202021005015.

6. Ivanova N.N., Tsiupka V.A., Korzina N.V. Effect of growth medium composition on the viability and genetic stability of *Chrysanthemum × morifolium* Ramat. explants under *in vitro* cold storage conditions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(4):483–493. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-483-493. EDN: RSMRT.

7. Semenova D.A., Molkanova O.I., Akhmetova L.R., Mitrofanova I.V. Influence of nutrient medium composition on regeneration of some *Clematis* L. cultivars *in vitro*. *Bulletin of KSAU*. 2023;4:66–73. (In Russian). DOI: 10.36718/1819-4036-2023-4-66-73. EDN: NVJKFC.

8. Sagharyan M., Ganjeali A., Cheniany M., Mousavi Kouhi S.M. Optimization of callus induction with enhancing production of phenolic compounds production and antioxidants activity in callus cultures of *Nepeta binaloudensis* Jamzad (Lamiaceae). *Iranian Journal of Biotechnology*. 2020;18(4):47–55. DOI: 10.30498/IJB.2020.2621.

9. Tikhomirova L.I., Bazarnova N.G., Bondarev A.A., Ponomareva Ya.V., Mironova S.O. Selection of optimal

conditions for accumulation and extraction of phenolic compounds from biotechnological raw materials of *Iris* L. representatives. *Chemistry of plant raw material*. 2020;2:249-260. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2020026333. EDN: JMGELH.

10. Yesichev A.O., Besschetnova N.N., Besschetnov V.P. Species-specificity of the pigment composition of needles of representatives of the genus larch. *Conifers of the boreal area*. 2021;39(4):313-321. (In Russian). EDN: OOCCHU.

11. Besschetnov V.P., Besschetnova N.N., Besschetnov P.V. Genetic dependence of poplar species specificity on starch content in shoots tissues. *Forestry Bulletin*. 2021;25(1):22-31. (In Russian). DOI: 10.18698/2542-1468-2021-1-22-31. EDN: YPBBZN.

12. Novikov O.O., Romanov M.S., Leonova N.I., Haksar E.V., Chudinova Yu.V. The effect of various nutrient media on plants of potato varieties Memory Rogachev and Ket *in vitro*. *Innovations and Food Safety*. 2018;4:39-45. (In Russian). DOI: 10.31677/2311-0651-2018-0-4-39-45. EDN: YQHEGT.

13. Abdelsalam N.R., Grad W.E., Ghura N.S.A., Khalid A.E., Ghareeb R.Y., Desoky E.-S.M., et al. Callus induction and regeneration in sugarcane under drought stress. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021;28(12):7432-7442. DOI: 10.1016/j.sjbs.2021.08.047.

14. Mamdouh D., Smetanska I. Optimization of callus and cell suspension cultures of *Lycium schweinfurthii* for improved production of phenolics, flavonoids, and antioxidant activity. *Horticulturae*. 2022;8(5):394. DOI: 10.3390/horticulturae8050394.

15. Ghosh A., Ugamberdiev A.U., Debnath S.C. Tissue culture-induced DNA methylation in crop plants: a review. *Molecular Biology Reports*. 2021;48:823-841. DOI: 10.1007/s11033-020-06062-6.

16. Kaeppler S.M., Phillips R.L. Tissue culture-induced DNA methylation variation in maize. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1993;90(19):8773-8776. DOI: 10.1073/pnas.90.19.8773.

17. Mohammed A.H., Baldwin B.S. Investigation of media for wheat (*Triticum aestivum* L.) immature embryo culture. *Journal of Crop Science and Biotechnology*. 2024;27:331-337. DOI: 10.1007/s12892-023-00233-0.

18. Tamimi S.M., Othman H. Callus induction and regeneration from germinating mature embryos of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Sains Malaysiana*. 2021;50(4):889-896. DOI: 10.17576/jsm-2021-5004-01.

19. Miroshnichenko D.N., Filipov M.V., Dolgov S.V. Medium optimization for efficient somatic embryogenesis and *in vitro* plant regeneration of spring common wheat varieties. *Russian Agricultural Sciences*. 2013;39:24-28. DOI: 10.3103/S1068367413010175.

20. Blaydes D.F. Interaction of kinetin and various inhibitors in the growth of soybean tissue. *Physiologia Plantarum*. 1966;19(3):748-753. DOI: 10.1111/j.1399-3054.1966.tb07060.x.

21. Patial M., Chaudhary H.K., Sharma N., Sundaresha S., Kapoor R., Pal D., et al. Effect of different *in vitro* and *in vivo* variables on the efficiency of doubled haploid production in *Triticum aestivum* L. using *Imperata cylindrica*-mediated chromosome elimination technique. *Cereal Research Communications*. 2021;49:133-140. DOI: 10.1007/s42976-020-00069-2.

22. Uranbey S., Akdoğan G., Ahmed H.A.A., Çalişkan M. The effects of different basal medium, combinations of auxin

and cytokinin, solidification types and pre-cold treatments on embryonic callus and shoot development in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars. *Mustafa Kemal University Journal of Agricultural Sciences*. 2020;25(2):127-137. (In Turkish). DOI: 10.37908/mkutbd.686209.

23. Fomenko N.G., Zholobova O.O. Induction of callusogenesis and indirect morphogenesis in the *Populus deltoides* Marshall × *Populus alba* L. hybrid *in vitro*. *Scientific Agronomy Journal*. 2024;2:76-81. (In Russian). DOI: 10.34736/FNC.2024.125.2.011.76-81. EDN: VWPZNU.

24. Klimek-Chodacka M., Kadluczka D., Lukasiewicz A., Malec-Pala A., Baranski R., Grzebelus E. Effective callus induction and plant regeneration in callus and protoplast cultures of *Nigella damascena* L. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. 2020;143:693-707. DOI: 10.1007/s11240-020-01953-9.

25. Adonina I.G., Zorina M.V., Mehdiyeva S.P., Leonova I.N., Komyshev E.G., Timonova E.M., et al. Characteristics of the synthetic line of wheat – a potential source of agronomically valuable traits. *Letters to the Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2023;9(3):117-125. (In Russian). DOI: 10.18699/LettersVJ-2023-9-15. EDN: KIZMRF.

26. Gumerova G.R., Galimova A.A., Kuluev B.R. Bread wheat callusogenesis and organogenesis using mature embryos as explants. *Proceedings on applied botany, genetics and breeding*. 2023;184(2):19-28. (In Russian). DOI: 10.30901/2227-8834-2023-2-19-28. EDN: MDONSA.

27. Trushina N.A., Pecherina A.A., Vodenev V.A., Brillkina A.A. Analysis of the regeneration potential of several varieties of bread spring wheat *Triticum aestivum* L. *in vitro* culture. *Biomics*. 2023;15(4):263-271. (In Russian). DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2023-23. EDN: QFOTRE.

28. Fatine M., Houda E.Y., Younes E.G., Atmane R. Efficient callogenesis and plant regeneration in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *Acta fytotechnica et zootechnica*. 2023;26(3):273-284. DOI: 10.15414/afz.2023.26.03.273-284.

29. Türkoğlu A., Haliloğlu K., Demirel F., Aydın M., Çiçek S., Yiğider E., et al. Machine learning analysis of the impact of silver nitrate and silver nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.): callus induction, plant regeneration, and DNA methylation. *Plants*. 2023;12(24):4151. DOI: 10.3390/plants12244151.

30. Sarıgül K., Haliloğlu K., Türkoğlu A., Nadaroğlu H., Alaylı A. Ce₂O₃ nanoparticle synthesis, characterization, and application to callus formation and plant regeneration from mature embryo culture of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. 2024;158:49. DOI: 10.1007/s11240-024-02842-1.

31. Muratova S.A., Khoroshkova Yu.V. *In vitro* callus induction and adventitious shoot regeneration from leaf explants of Heuchera hybrid. *Timiryazev Biological Journal*. 2023;2:28-36. (In Russian). DOI: 10.26897/2949-4710-2023-2-28-36. EDN: KMCNDK.

32. Zulueta-Rodríguez R., Hernandez-Montiel L.G., Murillo-Amador B., Rueda-Puente E.O., Capistrán L.L., Troyo-Diéguez E., et al. Effect of hydropriming and biopriming on seed germination and growth of two Mexican fir tree species in danger of extinction. *Forests*. 2015;6(9):3109-3122. DOI: 10.3390/f6093109.

33. Bareke T. Biology of seed development and germination physiology. *Advances in Plants & Agricultural Research*. 2018;8(4):336-346. DOI: 10.15406/apar.2018.08.00335.

34. Marthandan V., Geetha R., Kumutha K., Renganathan V.G., Karthikeyan A., Ramalingam J. Seed priming: a feasible strategy to enhance drought tolerance in crop plants. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(21):8258. DOI: 10.3390/ijms21218258.

35. Afzal I., Rauf S., Basra S.M.A., Murtaza G. Halopriming improves vigor, metabolism of reserves and ionic contents in wheat seedlings under salt stress.

Plant, Soil and Environment. 2008;54(9):382-388. DOI: 10.17221/408-PSE.

36. Jafar M.Z., Farooq M., Cheema M.A., Afzal I., Basra S.M.A., Wahid M.A., et al. Improving the performance of wheat by seed priming under saline conditions. *Journal of Agronomy and Crop Sciences*. 2012;198(1):38-45. DOI: 10.1111/j.1439-037X.2011.00485.x.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Павел Алексеевич,

лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
✉ pavel.fedotov.17@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-9521-6616>

Любушкина Ирина Викторовна,

к.б.н., старший научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
ostrov1873@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6692-4482>

Вклад авторов

П.А. Федотов – визуализация, проведение исследования, написание черновика рукописи, формальный анализ.
И.В. Любушкина – разработка методологии, разработка концепции, проведение исследования, редактирование рукописи, курирование данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 08.11.2024.
Одобрена после рецензирования 26.02.2025.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Pavel A. Fedotov,

Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ pavel.fedotov.17@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-9521-6616>

Irina V. Lyubushkina,

Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ostrov1873@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6692-4482>

Contribution of the authors

Pavel A. Fedotov – visualization, investigation, writing – original draft, formal analysis.
Irina V. Lyubushkina – methodology, conceptualization, investigation, writing – editing, data curation.

Conflict of interest

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 08.11.2024.
Approved after reviewing 26.02.2025.
Accepted for publication 28.02.2025.

Научная статья
УДК 581.6
EDN: QWUIGH
DOI: 10.21285/achb.964



Гидропонное выращивание кок-сагыза и крым-сагыза на торфяном субстрате для получения натурального каучука

Б.Р. Кулуев*✉, А.Н. Петровичев**, Г.Т. Бари***

*Институт биохимии и генетики – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Российская Федерация

**ООО «Гала-студия», Москва, Российская Федерация

***Казахский национальный аграрный исследовательский университет, Алматы, Республика Казахстан

Аннотация. В настоящее время основным источником натурального каучука является гевея бразильская (*Hevea brasiliensis*). Актуальность поиска альтернативных источников натурального каучука связана с зависимостью его производства лишь от одного вида растения, изменениями климата и распространением грибковых заболеваний. Лучшей альтернативой гевее бразильской являются каучуконосные одуванчики *Taraxacum kok-saghyz* Rodin, *Taraxacum hybernum* Steven, *Taraxacum robedimovae* Schischk и некоторые другие. Ввиду большого числа проблем, возникающих при полевом возделывании каучуконосных одуванчиков, целью проведенной работы стали исследования по их гидропонному выращиванию. В испытанной нами технологии для выращивания каучуконосных одуванчиков были использованы стандартная гидропонная установка, твердый грунт в виде нейтрального торфа, 1/8 раствора Хогланда – Арнона, а также биопрепараты Фитоспорин-М (*Bacillus subtilis*) и Триходерма вериде (*Trichoderma viride*). Наибольшую сырую и сухую массу корней набирали гидропонные *Taraxacum kok-saghyz*, причем в 10 раз большую, чем при выращивании в почвенных условиях. Тем не менее наибольшее содержание каучука на сухую массу корней было обнаружено у гидропонных *Taraxacum robedimovae*. В целом наилучшие показатели продукции каучука на объем использованного торфа были характерны для гидропонных *Taraxacum kok-saghyz* и *Taraxacum robedimovae*, тогда как для почвенных одуванчиков этот показатель был на порядок ниже. Полноценные зрелые семена в условиях гидропоники дали только *Taraxacum robedimovae* и *Taraxacum hybernum*. С учетом накопления биомассы корней и каучука, а также семенной продуктивности наиболее предпочтительным для гидропонного выращивания является *Taraxacum robedimovae*.

Ключевые слова: *Taraxacum kok-saghyz*, *Taraxacum hybernum*, *Taraxacum robedimovae*, кок-сагыз, крым-сагыз, натуральный каучук, гидропоника

Финансирование. Исследование выполнено за счет средств ООО «Гала-студия» (г. Москва, Россия).

Для цитирования: Кулуев Б.Р., Петровичев А.Н., Бари Г.Т. Гидропонное выращивание кок-сагыза и крым-сагыза на торфяном субстрате для получения натурального каучука // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 51–59. DOI: 10.21285/achb.964. EDN: QWUIGH.

Hydroponic cultivation of kok-saghyz and krim-saghyz on a peat substrate for natural rubber production

Bulat R. Kuluev*✉, Alexey N. Petrovichev**, Gabit T. Bari***

*Institute of Biochemistry and Genetics, Ufa Federal Research Center RAS, Ufa, Russian Federation

**OOO Gala-studio, Moscow, Russian Federation

***Kazakh National Agrarian Research University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Abstract. Natural rubber is currently obtained primarily from *Hevea brasiliensis*. Due to the dependence of natural rubber production on only one plant species, climate changes, and the spread of fungal diseases, it is relevant to find alternative sources. The best alternatives to *Hevea brasiliensis* include rubber dandelions *Taraxacum kok-saghyz* Rodin, *Taraxacum hybernum* Steven, and *Taraxacum pobedimovae* Schischk, as well as several others. Due to the large number of problems arising in the cultivation of rubber-bearing dandelions in soil, this work was aimed at studying their hydroponic cultivation. The tested technology for growing rubber-bearing dandelions used a standard hydroponic system, hard soil (neutral peat), and 1/8 Hoagland-Arnon solution, as well as *Phytopsporin-M* (*Bacillus subtilis*) and *Trichoderma viride*. The highest wet and dry weights of roots were found in hydroponically grown *Taraxacum kok-saghyz*, which were ten times higher than those of plants cultivated in soil. The highest rubber content per dry weight of roots was found in hydroponically grown *Taraxacum pobedimovae*. The best rubber yield per the volume of used peat was observed in hydroponically grown *Taraxacum kok-saghyz* and *Taraxacum pobedimovae*; in the dandelions grown in soil, this parameter was found to be an order of magnitude lower. Only *Taraxacum pobedimovae* and *Taraxacum hybernum* produced fully mature seeds under hydroponic conditions. Taking the accumulation of root biomass and rubber into account, as well as seed production, *Taraxacum pobedimovae* is preferred for hydroponic cultivation.

Keywords: *Taraxacum kok-saghyz*, *Taraxacum hybernum*, *Taraxacum pobedimovae*, kok-saghyz, krim-saghyz, natural rubber, hydroponics

Funding. The OOO Gala-studio (Moscow, Russia) funded the study.

For citation: Kuluev B.R., Petrovichev A.N., Bari G.T. Hydroponic cultivation of kok-saghyz and krim-saghyz on a peat substrate for natural rubber production. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):51-59. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.964. EDN: QWUIGH.

ВВЕДЕНИЕ

Натуральный каучук представляет собой полимер, состоящий из цис-1,4-полиизопрена, является очень важным сырьем, используемым для производства более 50000 изделий [1] и особо ценится в таких отраслях, как транспорт, медицина и оборона [2]. Количество и относительная доля натурального каучука в резиновых изделиях увеличились за последние 35 лет. Так, в 1981 г. на натуральный каучук приходилось 30% всего каучука (натурального и синтетического), используемого в мире, а к 2013 г. эта доля уже увеличилась до 42% [3]. Это связано с тем, что натуральный каучук из растений может превосходить каучук из нефти по некоторым параметрам: полимер натурального каучука имеет гораздо более высокую молекулярную массу по сравнению с синтетическим полиизопреновым каучуком, также устойчивое и возобновляемое производство растительного каучука считается более эффективным и экологичным, чем переработка невозобновляемой нефти [4, 5]. Натуральный каучук обладает превосходными эластичностью, липкостью, прочностью, термическими свойствами, сопротивлением истиранию и ударопрочностью по сравнению с синтетическим

каучуком, что объясняется его уникальной молекулярной структурой и высокой молекулярной массой (более 1 млн г/моль) [6]. Согласно многочисленным литературным данным, каучук способны синтезировать более 2500 видов двудольных растений [7]. Тем не менее источником высококачественного каучука с большой молекулярной массой были признаны лишь несколько видов растений, которые можно использовать в производственных масштабах. Наиболее известные из них это гевея бразильская (*Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg.), гваяла (*Parthenium argentatum* Grey) и одуванчик кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin [5, 8]). Малоизвестны произрастающие на Крымском полуострове одуванчик осенний (*Taraxacum hybernum* Steven) и претендующий на статус отдельного вида одуванчик Победимовой (*Taraxacum pobedimovae* Schischk.) [9], которые с 30-х гг. XX века были известны под названиями бурсемянная и розовосемянная формы крым-сагыза соответственно [10]. В связи с этим термин «крым-сагыз» по сути относится к этим двум предполагаемым видам одуванчиков и в дальнейшем под крым-сагызом будут подразумеваться оба близкородственных вида крымских одуванчиков.

На сегодняшний день лишь растение *H. brasiliensis*, культивируемое в основном в странах Азиатско-Тихоокеанского региона, является источником почти всего натурального каучука в мире [11]. Однако урожай гевейного каучука сильно зависит от природных условий и к проблемам изменения климата и опасного грибкового заболевания, вызываемого *Microcyclus ulei*, добавляется нестабильность цен. Исходя из понимания этих проблем, внедрение в производство альтернативных каучуковых культур, обеспечивающих географическое и генетическое разнообразие в мировых масштабах, будет позитивно влиять на торговлю каучуком, одновременно снижая волатильность цен и обеспечивая надежность поставок. На первое место в поисках альтернативных каучуконосов выходит *T. kok-saghyz*, который уже успешно выращивался в промышленных масштабах в XX веке. В XXI веке во многих странах снова начался сбор ресурсов зародышевой плазмы и стали проводиться фундаментальные исследования этого растения [12, 13]. Корни кок-сагыза и крым-сагыза, по разным данным, могут содержать от 3 до 28% натурального каучука в пересчете на сухую массу с очень похожими по макромолекулярной структуре и составу характеристиками, присущими для *H. brasiliensis* [8, 14–16]. Тем не менее кок-сагыз и крым-сагыз до сих пор не удается полноценно одомашнить и эти растения имеют несколько присущих им проблем, таких как потребность в постоянном увлажнении почвы во время прорастания и первого месяца роста, очень медленная скорость роста, низкая конкурентоспособность с сорняками, значительный выход каучука только в период созревания, а для кок-сагыза еще и высокая степень гетерозиготности и самонесовместимость [2, 5]. Минусами полевого возделывания также являются низкая всхожесть семян кок-сагыза и крым-сагыза, неравномерное созревание семян и их потеря, высокая подверженность воздействию вредителей, отсутствие специальной техники для посева, сбора семян и уборки корней, а также необходимость большого количества горюче-смазочных материалов. В этой связи может быть предложена гидро- и аэропонная технология выращивания каучуконосных видов одуванчика [17, 18]. Благодаря ее использованию могут быть решены проблемы с сорняками, вредителями, непредсказуемостью погодных условий и необходимостью наличия специальной техники для сбора урожая, к тому же корни будут чистыми и не будут требовать этапа мойки. Подобные технологии на сегодняшний день разработаны для кок-сагыза в США и Германии на основе гидропоники. Известен также способ аэропонного выращивания кок-сагыза [19]. Ранее нами проведены работы как по гидропонному [18], так и по аэропонному выращиванию каучуконосных одуванчиков [17]. Однако в этих условиях одуванчики росли довольно медленно и накапливали мало каучука. Можно предположить, что при использовании твердого грунта и полезной микрофлоры накопление каучука увеличится. В связи с этим целью данного исследования стало испытание комбинированной технологии выращивания каучуконосных одуванчиков, совмещающих гидропонику и почвенное выращивание. В испытанной нами технологии для выращивания каучуконосных одуванчиков был использован твердый грунт в виде

нейтрального торфа, раствор Хогланда – Арнона, а также биопрепараты Фитоспорин-М (*Bacillus subtilis*) и Триходерма вериде (*Trichoderma viride*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы семена *T. kok-saghyz* линии Saryjaz (с. Сарыжаз, Казахстан). Семена *T. hibernum* (буроземная форма крым-сагыза) и *T. pobedimovae* (розовоземная форма крым-сагыза) репродуцированы в г. Уфе из семян, собранных ранее на Крымском полуострове старшим научным сотрудником Карадагской научной станции кандидатом биологических наук А.В. Фатерыгой [10]. Семена козлобородника большого *Tragopogon major* Jacq. собраны в г. Уфе.

Семена каучуконосных одуванчиков и козлобородника вначале замачивали в чистой воде комнатной температуры в чашках Петри с фильтровальной бумагой и проводили их стратификацию в бытовом холодильнике при температуре от 3 до 5 °С в течение 1 недели. Дальнейшее выращивание растений проводили в четырехуровневой гидропонной установке МГУ-3-3/4 («Промгидропоника», Россия) с искусственным освещением (освещенность около 10000 люкс, белые светодиодные лампочки) в режиме 16 ч день / 8 ч ночь. Время выращивания растений от посева семян в грунт до сбора корней заняло 3 месяца. В качестве грунта использовали торф нейтрализованный Veltorf (Россия), который в ходе эксперимента ни разу не меняли и не обновляли. Семена после холодной стратификации переносили по 4 штуки на каждый гидропонный сосуд объемом 300 мл. В системе автополива в качестве минерального питания во все периоды вегетации использовали раствор 1/8 концентрации смеси Хогланда – Арнона: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 мМ), KNO_3 (0,6 мМ), KH_2PO_4 (0,1 мМ), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 мМ), KCl (12 мкМ), H_3BO_3 (6 мкМ), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 мкМ), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,4 мкМ), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,35 мкМ), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,01 мкМ), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 мкМ), Fe-EDTA (10 мкМ), NaOH (25 мкМ). Настройки автополива были следующими: в первый месяц выращивания включение полива через каждые 6 ч (4 полива в сутки), во второй месяц – через каждые 8 ч (3 полива в сутки), в третий месяц – 1 полив в сутки. Каждый раз система автополива включалась на 5 мин. Расход питательной смеси составил около 60 л в месяц. В общем в ходе всего эксперимента для четырехуровневой гидропонной установки было использовано 180 л раствора 1/8 концентрации смеси Хогланда – Арнона, что эквивалентно 22,5 л однократного раствора Хогланда – Арнона. Для защиты растений от фитопатогенов и улучшения роста растений использовали коммерчески доступные препараты бактерий *Bacillus subtilis* (Фитоспорин-М универсальный, 10 г, «Башинком», Россия) и грибов *Trichoderma viride* (Триходерма вериде, 30 г, «Ваше хозяйство», Россия). Эти биопрепараты добавляли в бак гидропонной установки 3 раза за все время опыта (по 1 разу в месяц): в первый раз перед посевом семян в гидропонную систему – 10 г Фитоспорина-М (всю упаковку) и 15 г Триходермы вериде (половина упаковки); во второй и третий раз – по 5 г Фитоспорина-М (половину упаковки) и 7 г Триходермы вериде (четверть упаковки). Согласно нашим предварительным исследованиям, без использования этих биопрепаратов сеянцы могут погибнуть от грибковых заболеваний и растут гораздо медленнее,

набирая меньшую биомассу. В качестве контроля также выращивали кок-сагыз в почвенных условиях на универсальном грунте («Просто», Россия). Для этого использовали цветочные горшки объемом 900 мл. Условия освещения как для гидропоники, так и для почвы были идентичны, ручной верхний полив почвенных растений осуществляли от начала до конца вегетации по 3 раза в неделю, причем при одном из поливов каждую неделю использовали 1/8 раствора Хогланда – Арнона. Также трижды обрабатывали почвенные растения препаратами Фитоспорина-М и Триходермы вериде в той же концентрации, что и гидропонные растения.

Результаты анализов представляли в виде арифметических средних с планками погрешностей в виде стандартной ошибки. Статистическое различие данных проводили с использованием теста Дункана для двух (и более) независимых выборок [20].

Семена анализируемых растений всходили в течение первых 2 недель выращивания, и далее начинался интенсивный рост растений на гидропонике. Оба вида крым-сагыза в первый месяц уступали в росте кок-сагызу. К концу второй недели в каждом сосуде проводили прореживание и оставляли только по одному растению. Через 1,5 месяца наблюдали интенсивный рост листвы кок-сагыза, к тому же некоторые растения начинали цвести

(рис. 1, а). В то же время оба вида крым-сагыза к этому времени еще не цвели (рис. 1, б). Почвенные растения кок-сагыза сильно отставали в росте от гидропонных.

Цветение *T. hybernum* началось на втором месяце вегетации, и до конца эксперимента эти растения дали большое количество зрелых семян (рис. 1, d). С опозданием на 2 недели зацвели также розовосемянные формы крым-сагыза (*T. pobedimovae*). Кок-сагыз до конца вегетации цвел, однако зрелые семена не дал (рис. 1, c). До конца эксперимента *T. pobedimovae* дал гораздо меньше семян, чем *T. hybernum*. Семена обоих видов крым-сагыза, полученных на гидропонике, оказались зрелыми и показали высокую всхожесть. Таким образом, для получения зрелых семян в условиях гидропоники лучшие результаты были получены для *T. hybernum* (буросемянная форма крым-сагыза). Через 3 месяца выращивания визуально растения переставали расти, нижние листья начинали сохнуть (см. рис. 1, c, d), поэтому эксперимент останавливали и проводили сбор корней.

Наибольшая сырая масса корней была характерна для кок-сагыза и козлотородника (рис. 2, а). Оба вида крым-сагыза лишь немного уступали по данному параметру. Почвенные растения кок-сагыза набирали очень маленькую сырую массу – примерно в 10 раз меньше, чем гидропонные варианты (см. рис. 2, а). Далее корни



Рис. 1. Кок-сагыз через 1,5 месяца (а) и 3 месяца (с) после посева семян на грунт; крым-сагыз (в ближнем блоке – *Taraxacum pobedimovae*, в дальнем блоке – *Taraxacum hybernum*) через 1,5 месяца (б) и 3 месяца (д) после посева семян на грунт

Fig. 1. *Taraxacum kok-saghyz* 1.5 months (a) and 3 months (c) after seeds sowing on the ground; krym-saghyz (in the near block – *Taraxacum pobedimovae*, in the far block – *Taraxacum hybernum*) 1.5 months (b) and 3 months (d) after seeds sowing on the ground

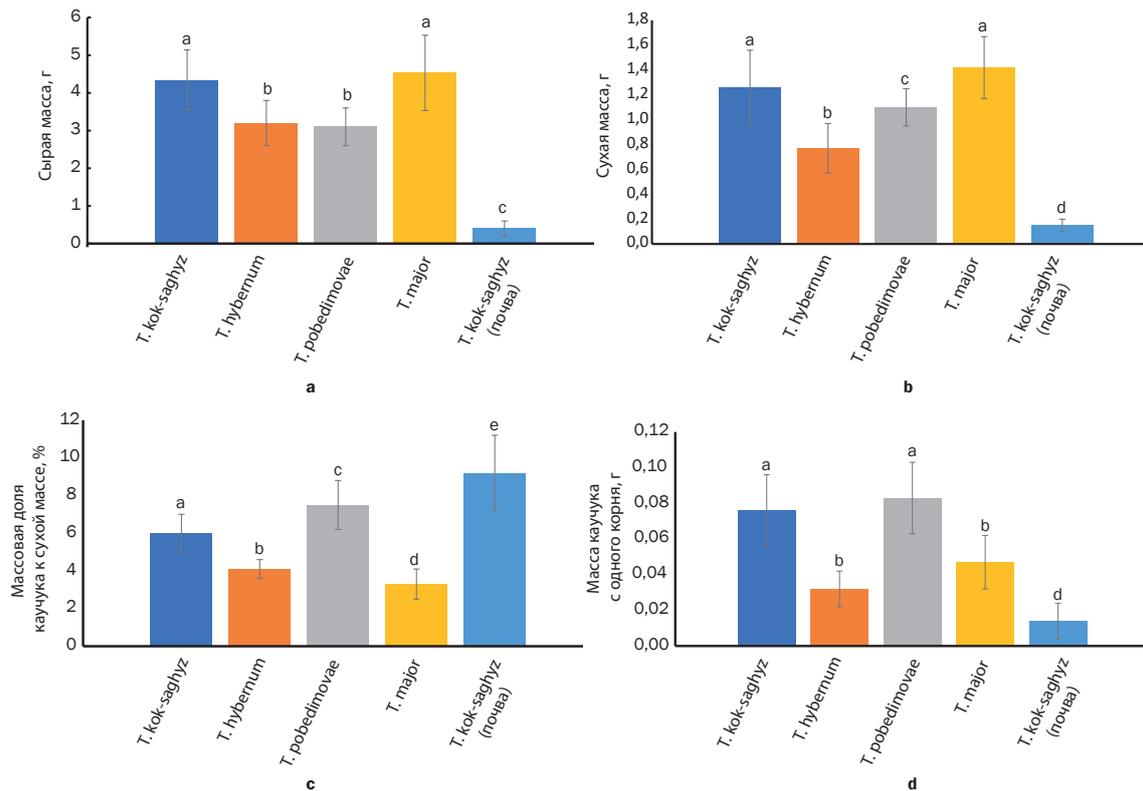


Рис. 2. Сырая масса корня (а), сухая масса корня (b), отношение массовой доли каучука к сухой массе корня (с), а также масса каучука, полученная с одного корня (d) (статистическое различие данных приведено по результатам теста Дункана)

Fig. 2. Fresh weight of the root (a), dry weight of the root (b), mass fraction of rubber to dry weight of the root (c), weight of rubber from one root (d) (statistical differences between data are based on the Duncan test)

одуванчиков высушивали при комнатной температуре в течение 10 дней для измерения сухой массы и перевода каучука в коагулированное состояние, что необходимо для исключения потерь каучука при процедуре его выделения [21]. По сухой массе были получены схожие данные. Самая большая сухая масса была характерна для козлобородника и кок-сагыза (рис. 2, b). Меньший объем сухой массы был обнаружен у *T. robedimovae*, еще меньшая сухая масса была характерна для *T. hybernium* (см. рис. 2, b). В почвенных условиях кок-сагыз набирал сухую массу в 8 раз меньше, чем в условиях гидропоники. Далее с использованием метода гексановой экстракции проводили выделение каучука [21]. Данная методика заключается в последовательном удалении из корней водо- и ацетонорастворимых компонентов и в заключительной экстракции каучука при помощи гексана. Далее выпаривали весь гексан путем нагрева до 50 °C и получали сухой гексановый экстракт, который состоит из натурального каучука. Наибольшее содержание каучука на сухую массу корней было характерно для почвенных растений кок-сагыза – в среднем 9,2%. Из гидропонных растений больше всего каучука накапливали *T. robedimovae* (рис. 2, c), причем по этому показателю они лишь в 1,2 раза уступали почвенным кок-сагызам. Наименьшее содержание каучука было характерно для козлобородника. Далее определялась средняя масса каучука, получаемая от одного корня. По этому показателю лидерами оказались *T. robedimovae* и *T. kok-saghyz* (рис. 2, d), которые примерно в 6 раз превышали почвенные растения кок-сагыза.

Большой интерес также представляет определение выхода каучука на объем использованного грунта. Этот показатель является важным при определении эффективности использованной площади гидропонного выращивания. По данному показателю лидером также оказались *T. kok-saghyz* и *T. robedimovae* (рис. 3).

Таким образом, наибольшая эффективность по занимаемому объему и площади при получении каучука была

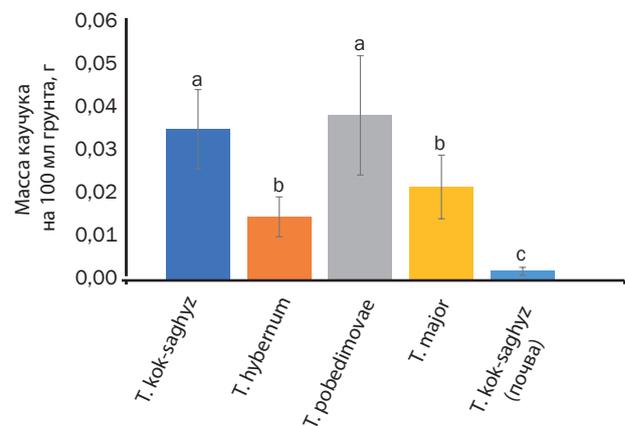


Рис. 3. Масса каучука, полученного на 100 мл использованного грунта (статистическое различие данных приведено по результатам теста Дункана)

Fig. 3. Mass of rubber obtained per 100 ml of soil used (statistical difference of data is given according to the results of the Duncan test)

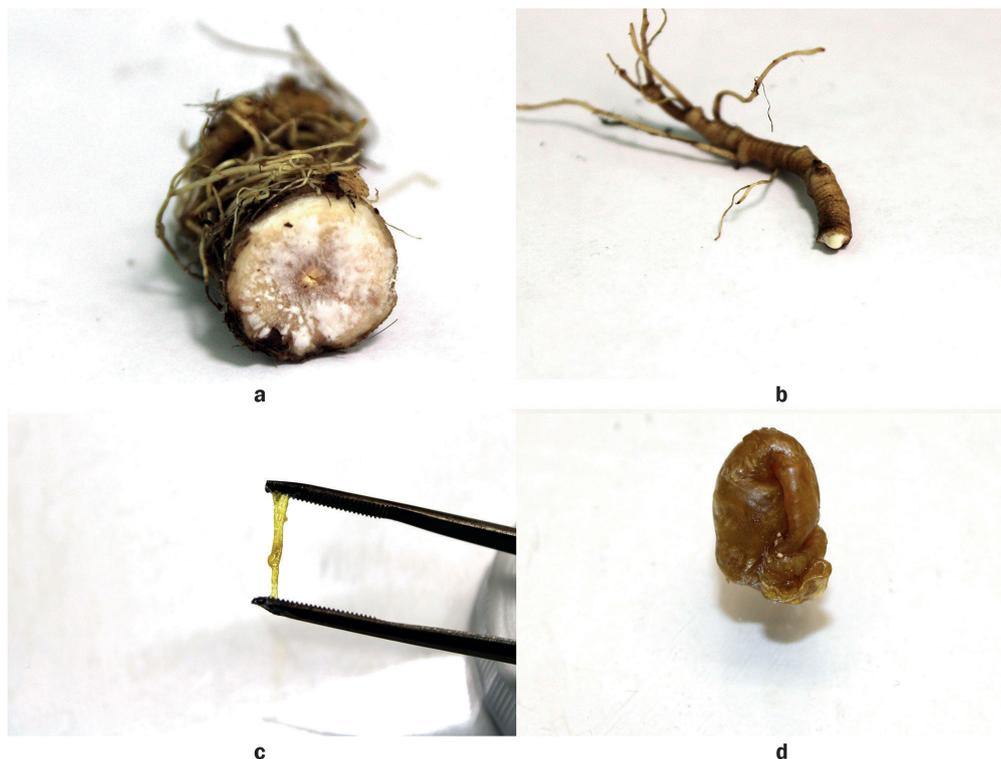


Рис. 4. Просачивание латекса из разрезанных корней кок-сагыза, выросших в условиях гидропоники (а, b), растягивание каучука, выделенного из гидропонных растений *Taraxacum kok-saghyz* (с), шарик каучука диаметром около 2 см, выделенного из нескольких корней *Taraxacum kok-saghyz* (d)

Fig. 4. Seepage of latex from the cut roots of *Taraxacum kok-saghyz* grown in hydroponics (a, b), stretching of rubber isolated from hydroponic *Taraxacum kok-saghyz* (c), ball of rubber, about 2 cm in diameter, isolated from several roots of *Taraxacum kok-saghyz* (d)

характерна для *T. kok-saghyz* и *T. pobedimovae*, тогда как наименее эффективно был использован грунт при почвенном выращивании кок-сагыза (см. рис. 3). На рис. 4 представлены фотографии срезов корней (рис. 4, а, b), на которых виден стекающий латекс, представляющий собой каучукую эмульсию, а также фотографии самого каучука после процедуры выделения методом гексановой экстракции (рис. 4, с, d). Полученный в гидропонных условиях каучук по внешнему виду и эластичности не отличался от полученного в условиях почвы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Технологии безсубстратного выращивания кок-сагыза разрабатываются в США [22], в России [23], в Казахстане [24] и в других странах. Известны способы аэропонного выращивания кок-сагыза [17, 23]. В указанных работах показано, что по скорости роста кок-сагыз, выращенный в гидропонике или аэропонике, часто превосходит почвенные варианты. Тем не менее в классической гидропонике и аэропонике у кок-сагыза часто не формируется единый главный корень [17], а именно в нем преимущественно накапливается каучук. Это может приводить к тому, что гидро- и аэропонные кок-сагызы будут продуцировать очень мало каучука, резко снижая рентабельность такого способа их выращивания. В связи с этим актуальным представляется использование гибридного подхода, совмещающего гидропонику и почвенное выращивание, более близкого к природной системе [24]. Также отмечается, что при использовании безсубстратных технологий, особенно при резке корней

для их сбора, есть риск заражения грибковыми и другими инфекционными заболеваниями [19]. Исходя из этого, применение нами в гидропонике фунгицидных биопрепаратов Фитоспорина-М и Триходермы вериде, очевидно, оказывало позитивный эффект как на иммунитет, так и на рост одуванчиков. В ходе проведенного исследования нами была испытана технология гидропонного выращивания каучуконосных одуванчиков с использованием нейтрального торфа в качестве субстрата, 1/8 раствора Хогланда – Арнона в качестве минерального питания с добавлением Фитоспорина-М и Триходермы вериде на стандартной гидропонной установке с автополивом и искусственным освещением. В нашей работе кроме кок-сагыза впервые в условиях гидропоники на твердом субстрате прошли испытание *T. hibernum* и *T. pobedimovae*. Эти два вида продемонстрировали высокую семенную продуктивность в условиях гидропоники без искусственного переопыления, что, очевидно, связано с тем, что эти одуванчики размножаются через апомиксис [13]. Кок-сагыз же, напротив, в условиях гидропоники не дал никаких семян. Вероятнее всего, это связано с тем, что кок-сагыз – перекрестно-опыляемое самонесовместимое растение [5], а искусственного переопыления мы не проводили.

В условиях гидропоники на твердом субстрате каучуконосные одуванчики набирали вегетативную массу гораздо быстрее, чем почвенные. Несмотря на то что визуально наибольшее увеличение проявлялось в росте листовой массы, гидропонные корни также в 10 раз превышали почвенные по значениям сырой и сухой массы. При этом

в гидропонике нами использованы сосуды объемом в 3 раза меньше, чем у почвенных растений. Очевидно, что это связано с лучшими условиями выращивания гидропонных растений по сравнению с почвенными. Вероятно, это обусловлено тем, что гидропонные растения обеспечивались питательным раствором на постоянной основе, тогда как почвенные растения получали минералы только 1 раз в неделю. Любопытно, что более благоприятные условия выращивания на гидропонике привели к меньшему накоплению каучука, чем в условиях почвы. Однако с учетом более быстрого и большего накопления массы корней гидропонные одуванчики в итоге накапливали гораздо больше каучука в расчете на 1 корень. Необходимо отметить, что даже по предварительным расчетам, которые мы здесь не приводим, нельзя говорить об экономической рентабельности предлагаемой нами технологии, так как каучук из геви на данный момент значительно дешевле каучука из одуванчиков при любом известном способе их выращивания. В этой связи остаются

актуальными дальнейшие исследования гидропонного, а также биопонного выращивания каучуконосных одуванчиков с целью поиска способов стимуляции биосинтеза и накопления каучука.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, созданная нами методика открывает перспективы для разработки технологий производства натурального каучука исключительно из отечественного сырья в условиях России вне зависимости от условий климата. Преимуществами гидропонной технологии на твердом субстрате является большая близость к природным условиям в отличие от классической гидропонии, что способствует большему накоплению каучука в корнях одуванчиков. Наибольшую перспективность для гидропонного выращивания представляет растение *T. pobedimovae* (одуванчик Победимовой), ранее известное как розовосемянная форма крым-сагыза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Panara F., Fasano C., Lopez L., Porceddu A., Facella P., Fantini E., et al. Genome-wide identification and spatial expression analysis of histone modification gene families in the rubber dandelion *Taraxacum kok-saghyz* // *Plants*. 2022. Vol. 11, no. 16. P. 2077. DOI: 10.3390/plants11162077.
2. Cherian S., Ryu S.B., Cornish K. Natural rubber biosynthesis in plants, the rubber transferase complex, and metabolic engineering progress and prospects // *Plant Biotechnology Journal*. 2019. Vol. 17, no. 11. P. 2041–2061. DOI: 10.1111/pbi.13181.
3. Ramirez-Cadavid D., Cornish, K., Michel F.C. *Taraxacum kok-saghyz* (TK): compositional analysis of a feedstock for natural rubber and other bioproducts // *Industrial Crop Products*. 2017. Vol. 107. P. 624–640. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.05.043.
4. Van Beilen J.B., Poirier Y. Production of renewable polymers from crop plants // *Plant Journal*. 2008. Vol. 54, no. 4. P. 684–701. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03431.x.
5. Nowicki M., Zhao Y., Boggess S.L., Fluess H., Payá-Milans M., Staton M.E., et al. *Taraxacum kok-saghyz* (rubber dandelion) genomic microsatellite loci reveal modest genetic diversity and cross-amplify broadly to related species // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. P. 1915. DOI: 10.1038/s41598-019-38532-8.
6. Salehi M., Cornish K., Bahmanka M., Naghavi M.R. Natural rubber-producing sources, systems, and perspectives for breeding and biotechnology studies of *Taraxacum kok-saghyz* // *Industrial Crop Products*. 2021. Vol. 170. P. 113667. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113667.
7. Cornish K., Kopicky S.L., McNulty S.K., Amstutz N., Chanon A.M., Walker S., et al. Temporal diversity of *Taraxacum kok-saghyz* plants reveals high rubber yield phenotypes // *Biodiversitas*. 2016. Vol. 17, no. 2. P. 847–856. DOI: 10.13057/biodiv/d170262.
8. Kuluev B., Uteulin K., Bari G., Baimukhametova E., Musin K., Chemeris A. Molecular genetic research and genetic engineering of *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin // *Plants*. 2023. Vol. 12, no. 8. P. 1621. DOI: 10.3390/plants12081621.
9. Fateryga V.V., Kuluev B.R., Svirin S.A., Fateryga A.V. Lectotypification and comments on the taxonomic status of *Taraxacum pobedimovae* Schischk. (Asteraceae: *Crepidinae*) // *Turczaninowia*. 2024. T. 27. N 1. C. 32–38. DOI: 10.14258/turczaninowia.27.1.4. EDN: DJKVDG.
10. Kuluev B., Fateryga A., Zakharova E., Zakharov V., Chemeris A. Pinkish-achened form of *Taraxacum hybernum* Steven – a source of inulin and high molar mass natural rubber // *Botany Letters*. 2023. Vol. 170, no. 2. P. 258–268. DOI: 10.1080/23818107.2022.2147998.
11. Ahrends A., Hollingsworth P.M., Ziegler A.D., Fox J.M., Chen H., Su Y., et al. Current trends of rubber plantation expansion may threaten biodiversity and livelihoods // *Global Environmental Change*. 2015. Vol. 34. P. 48–58. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2015.06.002.
12. Luo Z., Iaffaldano B.J., Zhuang X., Fresno-Ramirez J., Cornish K. Analysis of the first *Taraxacum kok-saghyz* transcriptome reveals potential rubber yield related SNPs // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. P. 9939. DOI: 10.1038/s41598-017-09034-2.
13. Bari G., Gainullina K., Gumerova G., Uteulin K., Golovanov Ya., Chemeris A., et al. Multilocus DNA polymorphism of some rubber-bearing dandelions (*Taraxacum* spp.) of Russia and Kazakhstan // *Genetic Resources and Crop Evolution*. 2022. Vol. 69. P. 335–348. DOI: 10.1007/s10722-021-01233-1.
14. Krotkov G. A review of literature on *Taraxacum koksaghyz* Rod. // *The Botanical Review*. 1945. Vol. 11. P. 417–461. DOI: 10.1007/BF02861139.
15. Van Beilen J.B., Poirier Y. Production of renewable polymers from crop plants // *The Plant Journal*. 2008. Vol. 54, no. 4. P. 684–701. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03431.x.
16. Cornish K., Xie W., Kostyal D., Shintani D., Hamilton R.G. Immunological analysis of the alternate rubber crop *Taraxacum koksaghyz* indicates multiple proteins cross-reactive with *Hevea brasiliensis* latex allergens // *Journal of Biotechnology & Biomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 207. DOI: 10.4172/2155-952X.1000207.
17. Кулуев Б.Р., Бережнева З.А., Чемерис А.В. Гидропонное и аэропонное выращивание одуванчика *Taraxacum kok-saghyz* Rodin // *Биомика*. 2017. Т. 9. N 2. С. 96–100. EDN: ZHKNYZ.
18. Кулуев Б.Р., Картуха А.И., Князев А.В., Фатерыга А.В., Чемерис А.В. Опыт выращивания *Taraxacum hybernum* (Asteraceae) // *Растительные ресурсы*. 2017. Т. 53. N 4. С. 543–554. EDN: ZRTLJD.
19. Патент № 2779988С1, Российская Федерация, А01G 22/25. Способ аэропонного выращивания каучуконосного

растения кок-сагыз *Taraxacum kok-saghyz* R / Л.Ю. Мартиросян, Ю.Ц. Мартиросян, С.Д. Варфоломеев, В.М. Гольдберг. Заявл: 01.02.2022; опублик.: 16.09.2022. Бюл. № 26.

20. Duncan D.B. Multiple range and multiple *F* tests // *Biometrics*. 1955. Vol. 11, no. 1. P. 1–42. DOI: 10.2307/3001478.

21. Кулуев Б.Р., Минченков Н.Д., Гумерова Г.Р. Кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin): методы выделения каучука и перспективы использования биотехнологических подходов // Биотехнология и селекция растений. 2019. Т. 2. N 2. С. 33–43. DOI: 10.30901/2658-6266-2019-2-33-43. EDN: FNLIMQ.

22. Cornish K., Kopicky S., Madden T. Hydroponic cultivation has high yield potential for TKS // *Rubber & Plastics News*. 2019. October 7. P. 23–25. Режим доступа: [https://cornishlab.cfaes.ohio-state.edu/sites/hcs-cornishlab/files/imce/Hydroponic%20cultivation%20has%20high%](https://cornishlab.cfaes.ohio-state.edu/sites/hcs-cornishlab/files/imce/Hydroponic%20cultivation%20has%20high%20yield%20potential%20for%20TKS.pdf)

20yield%20potential%20for%20TKS.pdf (дата обращения: 10.02.2025).

23. Мартиросян Л.Ю., Мартиросян Ю.Ц., Кособрюхов А.А., Гольдберг В.М., Гачок И.В., Мартиросян В.В. [и др.]. Биосинтез каучука и инулина в зависимости от спектрального состава света и активности фотосинтетического аппарата при аэропном культивировании *Taraxacum kok-saghyz* E. Rodin // *Сельскохозяйственная биология*. 2023. Т. 58. N 1. С. 100–113. DOI: 10.15389/agrobiology.2023.1.100rus. EDN: GSWCBD.

24. Bari G.T., Zhanbyrbayev Ye.A., Jantassov S.K., Kuluev B.R. Organic hydroponics (bioponics) and aeroponics application for dandelion kok-saghyz cultivation // *Вестник Кызылординского университета имени Коркыт Ата*. 2022. N 3. С. 218–225. DOI: 10.52081/bkaku.2022.v62.i3.097. EDN: LHXUOP.

REFERENCES

1. Panara F., Fasano C., Lopez L., Porceddu A., Facella P., Fantini E., et al. Genome-wide identification and spatial expression analysis of histone modification gene families in the rubber dandelion *Taraxacum kok-saghyz*. *Plants*. 2022;11(16):2077. DOI: 10.3390/plants11162077.

2. Cherian S., Ryu S.B., Cornish K. Natural rubber biosynthesis in plants, the rubber transferase complex, and metabolic engineering progress and prospects. *Plant Biotechnology Journal*. 2019;17(11):2041-2061. DOI: 10.1111/pbi.13181.

3. Ramirez-Cadavid D., Cornish K., Michel F.C. *Taraxacum kok-saghyz* (TK): compositional analysis of a feedstock for natural rubber and other bioproducts. *Industrial Crop Products*. 2017;107:624-640. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.05.043.

4. Van Beilen J.B., Poirier Y. Production of renewable polymers from crop plants. *Plant Journal*. 2008;54(4):684-701. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03431.x.

5. Nowicki M., Zhao Y., Boggess S.L., Fluess H., Payá-Milans M., Staton M.E., et al. *Taraxacum kok-saghyz* (rubber dandelion) genomic microsatellite loci reveal modest genetic diversity and cross-amplify broadly to related species. *Scientific Reports*. 2019;9:1915. DOI: 10.1038/s41598-019-38532-8.

6. Salehi M., Cornish K., Bahmanka M., Naghavi M.R. Natural rubber-producing sources, systems, and perspectives for breeding and biotechnology studies of *Taraxacum kok-saghyz*. *Industrial Crop Products*. 2021;170:113667. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113667.

7. Cornish K., Kopicky S.L., McNulty S.K., Amstutz N., Chanon A.M., Walker S., et al. Temporal diversity of *Taraxacum kok-saghyz* plants reveals high rubber yield phenotypes. *Biodiversitas*. 2016;17(2):847-856. DOI: 10.13057/biodiv/d170262.

8. Kuluev B., Uteulin K., Bari G., Baimukhametova E., Musin K., Chemeris A. Molecular genetic research and genetic engineering of *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin. *Plants*. 2023;12(8):1621. DOI: 10.3390/plants12081621.

9. Fateryga V.V., Kuluev B.R., Svirin S.A., Fateryga A.V. Lectotypification and comments on the taxonomic status of *Taraxacum pobedimovae* Schischk. (Asteraceae: Crepidinae). *Turczaninowia*. 2024;27(1):32-38. DOI: 10.14258/turczaninowia.27.1.4. EDN: DJKVDG.

10. Kuluev B., Fateryga A., Zakharova E., Zakharov V., Chemeris A. Pinkish-achened form of *Taraxacum hybernum* Steven – a source of inulin and high molar mass natural rubber. *Botany Letters*. 2023;170(2):258-268. DOI: 10.1080/23818107.2022.2147998.

11. Ahrends A., Hollingsworth P.M., Ziegler A.D., Fox J.M.,

Chen H., Su Y., et al. Current trends of rubber plantation expansion may threaten biodiversity and livelihoods. *Global Environmental Change*. 2015;34:48-58. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2015.06.002.

12. Luo Z., Iaffaldano B.J., Zhuang X., Fresnedo-Ramirez J., Cornish K. Analysis of the first *Taraxacum kok-saghyz* transcriptome reveals potential rubber yield related SNPs. *Scientific Reports*. 2017;7:9939. DOI: 10.1038/s41598-017-09034-2.

13. Bari G., Gainullina K., Gumerova G., Uteulin K., Golovanov Ya., Chemeris A., et al. Multilocus DNA polymorphism of some rubber-bearing dandelions (*Taraxacum* spp.) of Russia and Kazakhstan. *Genetic Resources and Crop Evolution*. 2022;69:335-348. DOI: 10.1007/s10722-021-01233-1.

14. Krotkov G. A review of literature on *Taraxacum koksaghyz* Rod. *The Botanical Review*. 1945;11:417-461. DOI: 10.1007/BF02861139.

15. Van Beilen J.B., Poirier Y. Production of renewable polymers from crop plants. *The Plant Journal*. 2008;54(4):684-701. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03431.x.

16. Cornish K., Xie W., Kostyal D., Shintani D., Hamilton R.G. Immunological analysis of the alternate rubber crop *Taraxacum koksaghyz* indicates multiple proteins cross-reactive with *Hevea brasiliensis* latex allergens. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*. 2015;5:207. DOI: 10.4172/2155-952X.1000207.

17. Kuluev B.R., Berezhneva Z.A., Chemeris A.V. Hydroponic and aeroponic growing of Russian dandelion *Taraxacum kok-saghyz* Rodin. *Biomics*. 2017;9(2):96-100. (In Russian). EDN: ZHKNYZ.

18. Kuluev B.R., Kartuha A.I., Knyazev A.V., Fateryga A.F., Chemeris A.V. Growing experience of *Taraxacum hybernum* (Asteraceae). *Rastitelnye resursy*. 2017;53(4):543-554. (In Russian). EDN: ZRTLJD.

19. Martirosyan L.Yu., Martirosyan Yu.Ts., Varfolomeev S.D., Goldberg V.M. Method for aeroponic cultivation of rubber plant kok-saghyz *Taraxacum kok-saghyz* R. Patent RF, no. 2779988C1; 2022. (In Russian).

20. Duncan D.B. Multiple range and multiple *F* tests. *Biometrics*. 1955;11(1):1-42. DOI: 10.2307/3001478.

21. Kuluev B.R., Minchenkov N.D., Gumerova G.R. Russian dandelion (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin): rubber extraction methods and prospects for biotechnological methods application. *Plant Biotechnology and Breeding*. 2019;2(2):33-43. (In Russian). DOI: 10.30901/2658-6266-2019-2-33-43. EDN: FNLIMQ.

22. Cornish K., Kopicky S., Madden T. Hydroponic cultivation has high yield potential for TKS. *Rubber & Plastics News*. 2019;23-25. Available from: <https://cornishlab.cfaes.ohio-state.edu/sites/hcs-cornishlab/files/imce/Hydroponic%20cultivation%20has%20high%20yield%20potential%20for%20TKS.pdf> [Accessed 10th February 2025].

23. Martirosyan L.Yu., Martirosyan Yu.Ts., Kosobryukhov A.A., Goldberg V.M., Gachok I.V., Martirosyan V.V., et al. Biosynthesis of rubber and inulin depending on the spectral composition of light and activity of the pho-

tosynthetic apparatus during aeroponic cultivation of *Taraxacum kok-saghyz* E. Rodin. *Agricultural Biology*. 2023;58(1):100-113. (In Russian). DOI: 10.15389/agrobiology.2023.1.100rus. EDN: GSWCBD.

24. Bari G.T., Zhanbyrbayev Ye.A., Jantassov S.K., Kuluev B.R. Organic hydroponics (bioponics) and aeroponics application for dandelion kok-saghyz cultivation. *Bulletin of the Korkyt Ata Kyzylorda University*. 2022;3:218-225. DOI: 10.52081/bkaku.2022.v62.i3.097. EDN: LHXUOP.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кулуев Булат Разяпович,

д.б.н., заведующий лабораторией,
Институт биохимии и генетики – обособленное
структурное подразделение Уфимского
федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, Проспект Октября, 71,
Российская Федерация,
✉ kuluev@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1564-164X>

Петровичев Алексей Николаевич,

учредитель,
ООО «Гала-студия»,
115487, г. Москва, ул. Нагатинская, 28, к. 2,
Российская Федерация,
Mistera@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-7029-4563>

Бари Габит Толегенулы,

к.б.н., ведущий научный сотрудник,
Казахский национальный аграрный
исследовательский университет,
050000, г. Алматы, ул. Валиханова, 137,
Республика Казахстан,
baracuda.co@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1987-7315>

Вклад авторов

Б.Р. Кулуев – разработка методологии,
проведение исследования, написание
черновика рукописи, редактирование рукописи.
А.Н. Петровичев – разработка концепции,
получение финансирования.
Г.Т. Бари – разработка концепции,
валидация результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 18.07.2024.
Одобрена после рецензирования 02.11.2024.
Принята к публикации 28.08.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Bulat R. Kuluev,

Dr. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
Institute of Biochemistry and Genetics,
Ufa Federal Research Center RAS,
71, Oktyabrya Ave., Ufa, 450054,
Russian Federation,
✉ kuluev@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1564-164X>

Alexey N. Petrovichev,

Founder,
ООО Gala-studio,
28/2, Nagatinskaya St., Moscow, 115487,
Russian Federation,
Mistera@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-7029-4563>

Gabit T. Bari,

Cand. Sci. (Biology), Leading Researcher,
Kazakh National Agrarian Research University,
137, Valikhanov St., Almaty, 050000,
Kazakhstan,
baracuda.co@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1987-7315>

Contribution of the authors

Bulat R. Kuluev – methodology, investigation,
writing – original draft, writing – editing.
Alexey N. Petrovichev – conceptualization,
funding acquisition.
Gabit T. Bari – conceptualization, validation.

Conflict of interest

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 18.07.2024.
Approved after reviewing 02.11.2024.
Accepted for publication 28.08.2025.

Научная статья
УДК 615.322
EDN: YEWDIU
DOI: 10.21285/achb.955



Оценка эффективности комплекса томатной пасты и клюквенного сока как антибактериального средства

И.И. Задорина✉, Е.Ю. Тризна, А.Р. Каюмов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Российская Федерация

Аннотация. Зубной камень является одной из основных причин кариеса, гингивита и пародонтита. В его образовании принимают участие различные бактерии, которые формируют зубной налет на поверхности зубов. Если налет сохраняется на эмали в течение более 12 дней, он постепенно подвергается процессу минерализации посредством пропитывания солями и прочно прикрепляется к поверхности зуба, образуя зубной камень. Целью проведенного исследования являлось изучение возможности использования комплекса томатной пасты и клюквенного сока в качестве антибактериального средства для санации ротовой полости и удаления зубного камня у человека и животных. Для получения комплекса томатной пасты и клюквенного сока плоды томата по отдельности промывали водой и гомогенизировали путем перетирания. Гомогенизированную массу центрифугировали для разделения, образовавшуюся томатную пасту и клюквенный сок смешивали до получения однородной массы. С помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии было показано, что смесь, состоящая из томатной пасты и клюквенного сока в соотношении 1:1, способствует разрушению биопленок золотистого стафилококка и изолятов *Streptococcus* sp., полученных из ротовой полости, и приводит к гибели этих бактерий в составе биопленки (зубного налета). Кроме того, экспозиция зубного камня комплекса томатной пасты и клюквенного сока в течение 20 дней приводит к разрушению зубного камня более чем на 80%. Таким образом, смесь томатной пасты и клюквенного сока может быть перспективным антибактериальным и очищающим средством для гигиены полости рта.

Ключевые слова: зубной камень, бактериальные биопленки, фитоэкстракты, противомикробная активность, томат

Финансирование. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности. Проект № FZSM-2022-0017.

Для цитирования: Задорина И.И., Тризна Е.Ю., Каюмов А.Р. Оценка эффективности комплекса томатной пасты и клюквенного сока как антибактериального средства // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 60–66. DOI: 10.21285/achb.955. EDN: YEWDIU.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Effectiveness of a mixture of tomato paste and cranberry juice as an antibacterial agent

Iva I. Zadorina✉, Elena Y. Trizna, Airat R. Kayumov

Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract. Tartar is a key factor in developing such dental diseases as caries, gingivitis, and periodontitis. Tartar results from dental plaque formed by accumulation of bacteria in the tooth cavity. Following the period of about 12 days, unremoved plaque mineralizes in contact with salts, forming tartar firmly attached to the tooth surface. Tartar in the oral cavity increases the risk of inflammatory processes. In this study, we aim to assess the feasibility of using tomato paste and cranberry juice in combination as an antibacterial and plaque-removing agent. In order to obtain

a mixture of tomato paste and cranberry juice, fruits were washed separately with clean water at room temperature and homogenized by grinding in a mortar. The resulting homogenized mass was centrifuged for separation. The as-obtained tomato paste and cranberry juice were mixed to yield a homogeneous mass. Confocal laser scanning microscopy showed that a mixture of tomato paste and cranberry juice in a 1:1 ratio promotes the destruction of *Staphylococcus aureus* and some *Streptococcus* species, thus exhibiting high antimicrobial activity against these bacteria. In addition, exposure of tartar to the tested mixture of tomato paste and cranberry juice for 20 days led to an 86% destruction of tartar. Thus, a mixture of tomato paste and cranberry juice may serve as a promising antibacterial and cleansing agent for oral hygiene.

Keywords: tartar, bacterial biofilms, phytoextracts, antimicrobial activity, tomato

Funding. This research was supported by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities, project no. FZSM-2022-0017.

For citation: Zadorina I.I., Trizna E.Y., Kayumov A.R. Effectiveness of a mixture of tomato paste and cranberry juice as an antibacterial agent. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):60-66. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.955. EDN: YEWDIU.

ВВЕДЕНИЕ

По сведениям ветеринарных стоматологов, образование налета у собак приблизительно происходит к 2–3 годам жизни в зависимости от породы животного. Зубной налет встречается на губной или щечной поверхности коронки зуба в области края десны и представляет полиморфное образование, которое состоит из частиц корма, полисахаридов, клеток слизистой оболочки рта, слюны, большого количества аэробной и анаэробной микрофлоры. Если налет остается на эмали зуба в течение примерно 12 дней, то он постепенно пропитывается солями и затвердевает (происходит процесс минерализации), прочно прикрепляется к поверхности зуба, образуя зубной камень [1–3]. Минерализация – это процесс, при котором необходимые элементы поступают в эмаль зуба для образования кристаллов гидроксиапатита. Деминерализация, напротив, связана с растворением кристаллов и разрушением эмали. Эти процессы могут находиться в равновесии, обеспечивая стабильность состава зубов, или же один из них может преобладать. Слюна насыщена гидроксиапатитом до pH 6,0–6,2 [4]. Щелочная среда активизирует процессы минерализации зубов, уменьшает растворимость гидроксиапатита и способствует образованию зубного налета. Образование зубного камня включает в себя серию химических процессов, которые состоят из нескольких этапов¹ [5, 6]. Сначала возникает зубной налет, который изменяет микрофлору в результате созревания: бактерии, способные выжить в условиях без доступа кислорода, вытесняют аэробные бактерии. Это приводит к изменению уровня pH и увеличению активности ферментов гликозидаз. Гликозидазы разлагают углеводы, которые использованы для производства клейких полисахаридов: леван, декстран и фруктан. Эти полисахариды «приклеивают» зубной налет и микроорганизмы к эмали [7, 8]. Уплотнение и утолщение зубного налета препятствует защитному действию слюны, из-за чего кристаллы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ откладываются в зубном налете, становясь основой зубного камня на поверхности зуба.

Кроме того, в ротовой полости скапливаются бактерии, которые играют важную роль в процессе формирования зубного камня. Увеличение патогенной микрофлоры, в свою очередь, может приводить к развитию воспалительного процесса. Уход за животными, включая животных – спутников человека, таких как кошки и собаки, требует гигиены полости рта² [9]. На всем протяжении жизни животного плохое здоровье полости рта может послужить причиной боли и серьезной патологии зубов, а также привести к более тяжелым заболеваниям сердца и почек [10–13].

Образование зубного камня на поверхности зубов является существенной проблемой, которую не всегда можно решить использованием известных средств. Зубной камень является одной из основных причин стоматологических заболеваний, таких как кариес, гингивит и пародонтит. Если не принять меры по удалению зубного камня у животных, постепенно он увеличивается в размерах, мешает правильному смыканию челюстей и пережевыванию пищи, вызывает воспаление десен и отхождение их края от корня зуба, вследствие чего инфекция проникает вглубь и вызывает воспаление окружающих зуб тканей вплоть до вовлечения в процесс соседних зубов, костной ткани и разрушения костей челюсти [14–17].

Целью проведенного исследования являлась оценка возможности использования комплекса томатной пасты и клюквенного сока в качестве антибактериального средства для удаления зубного камня.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения томатной пасты зрелые плоды томатов промывали чистой водой с температурой 20 °С, измельчали, отделяли и удаляли из них семена. Далее измельченные томаты гомогенизировали, полученную массу помещали в стерильную емкость, доводили до кипения при постоянном перемешивании на электроплите. После закипания массу подвергали тепловой пастеризации в течение 3 мин при температуре 80–100 °С. Пастеризованную томатную массу

¹ Николаев А.И., Цепов Л.М. Практическая терапевтическая стоматология: учеб. пособие. М.: МЕД-пресс-информ, 2022. 928 с.

² Baishya R., Banerjee S. Effect of medicinal plants on biofilm-forming *Staphylococcus aureus* from tertiary health care hospital and characterization of biofilm-associated extracellular polymeric substances (EPS) // *Advances in bioprocess engineering and technology. Lecture notes in bioengineering* / eds D. Ramkrishna, S. Sengupta, S. Dey Bandyopadhyay, A. Ghosh. Singapore: Springer, 2021. P. 189–197. DOI: 10.1007/978-981-15-7409-2_19.

распределяли по стерильным емкостям и остужали до 25 °С. Затем емкости с томатной массой центрифугировали при 4000 об/мин для разделения томатной массы на жидкую и густую фракции. Жидкую фракцию помещали в стерильные емкости и концентрировали путем выпаривания в электропечи для получения концентрата жидкой фракции. К концентрату жидкой фракции вносили густую фракцию (мякоть и фрагменты кожицы плодов томата), полученную после центрифугирования, и перемешивали.

Для получения клюквенного сока плоды клюквы промывали чистой водой с температурой 20 °С и гомогенизировали, перетирая в ступе. Гомогенизированную массу центрифугировали для разделения на жидкую (клюквенный сок) и густую фракции.

Затем томатную пасту и клюквенный сок перемешивали в соотношении 1:1 до получения однородной массы.

Исследование антибактериальной активности средства проводили в отношении клинических изолятов *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus*, полученных ранее [8], а также типового штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 в составе биопленок. Для этого бактерии выращивали 2 суток без качания при 37 °С на среде ВМ (пептон – 0,7 г/л, глюкоза – 0,5 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2 г/л, $CaCl_2$ – 0,005 г/л [13] в адгезивных пластиковых чашках (35 мм) с 3 мл культуры начальной плотностью 3×10^7 КОЕ/мл. Для получения биопленок представителей рода *Streptococcus* в питательную среду ВМ дополнительно вносили 5%-ю сыворотку плода крупного рогатого скота (фетальную бычью сыворотку, FBS). Через 48 ч культивирования из опытных лунок удаляли культуральную жидкость и вносили свежую среду с добавлением 10%-го раствора томатной пасты и 10%-го раствора томатной пасты и клюквы. В контрольные образцы вносили питательную среду, содержащую равный объем 0,9%-го NaCl. После 24 ч инкубации чашки окрашивали в течение 15 мин флуоресцентными красителями 3,3'-дигексилосакарбодианин йодидом (Sigma-Aldrich, США) в конечной концентрации 0,02 мкг/мл (зеленая флуоресценция) и пропидия йодидом (Sigma-Aldrich, США) в конечной концентрации 3 мкг/мл (красная флуоресценция) для дифференциации живых и мертвых клеток соответственно и проводили конфокальную лазерную сканирующую микроскопию с использованием инвертированного микроскопа Olympus IX83 (Olympus Corporation, Япония), дополненного платформой сверхвысокого разрешения STEDYCON.

Для сравнительной оценки разрушения зубного камня исследуемых фитоэкстрактов использовали зубной камень, полученный при стоматологической чистке зубов у собаки в ветеринарной клинике «ВетБарс» (г. Казань). Для этого камень обрабатывали томатной пастой, 0,9%-м NaCl и томатной пастой с клюквенным соком, после чего инкубировали при 37 °С в течение 5, 10, 20 и 25 дней. Оценка проводилась путем фотодокументации образцов, также видимую площадь зубного камня измеряли с использованием программы ImageJ в пикселях. Исследование было осуществлено с одобрения Локального этического комитета Казанского (Приволжского) федерального университета (протокол от № 38 4 октября 2022 г.),

хозяева животных подписали информированное добровольное согласие на забор и исследование образцов биологического материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представители рода *Streptococcus* являются основными колонизаторами полости рта, вступая в синергетические взаимодействия с другими представителями условно-патогенной микрофлоры ротовой полости, могут приводить к развитию различных воспалительных процессов [11]. Золотистый стафилококк способен формировать смешанные биопленки с представителями рода *Streptococcus* и вызывать воспаление, а также становиться источником персистирующей инфекции [17]. С учетом быстро распространяющихся штаммов, устойчивых к антибиотикам, терапия бактериальных инфекций все чаще становится малоэффективной. Таким образом, поиск щадящих средств противомикробной терапии, не вызывающих развития устойчивости, является актуальной задачей. Среди подобных веществ перспективным направлением является исследование фитоэкстрактов, в состав которых входит большое количество флавоноидов, эфирных масел и других органических соединений, обладающих противомикробной активностью [18, 19]. Исследование противомикробной активности фитоэкстрактов томата, а также комплекса томатной пасты с клюквенным соком показало, что внесение 10%-го раствора комплекса томатной пасты и клюквенного сока приводит к снижению общей биомассы биопленки всех исследуемых штаммов, а также к гибели бактериальных клеток, о чем свидетельствует красная флуоресценция, в то время как в контрольных лунках нарушения структуры биопленки не наблюдалось и количество нежизнеспособных клеток было незначительным (рис. 1). При этом наиболее чувствительными оказались представители рода *Streptococcus*, а именно *S. mutans* и *S. sobrinus*. Внесение 10%-го раствора томатной пасты приводило к незначительному снижению общей биомассы биопленки *S. sobrinus* и *S. aureus*, при этом практически все клетки в составе биопленок оставались жизнеспособными, что свидетельствует о более низкой антибактериальной активности по сравнению с комплексом томатной пасты и клюквенного сока (см. рис. 1). Вероятно, высокая противомикробная активность комплекса томатной пасты и клюквенного сока обусловлена синергетическим взаимодействием компонентов этих фитоэкстрактов, таких как антоцианы, абсцизовая кислота, стеринны, тритерпеновые сапонины, альдегиды (фурфурол, бензальдегид), летучие спирты (изовалериановый, изобутиловый), фенолы, антоцианы, антоксантины, ликопин и каротин в плодах томата, а также урсоловая кислота и ее эфиры в плодах клюквы. Низкая эффективность томатной пасты может быть связана с тем, что внесение 10%-го раствора не приводило к значительному разрушению биопленок, вследствие чего активные компоненты не способны проникать к клеткам и оказывать противомикробный эффект.

На сегодняшний день для удаления зубных камней применяются два метода: механический и химический. В рамках механического метода используется ультразвуковая чистка. Данный метод имеет ряд недостатков: после чистки увеличивается чувствительность зубов, появляется кровоточивость десен, в ходе ее выполнения

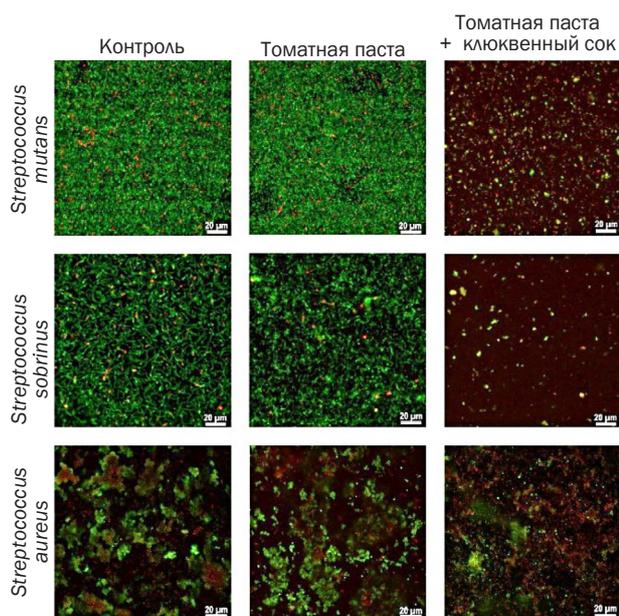


Рис. 1. Оценка жизнеспособности *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus*, *Streptococcus aureus* в составе зрелых биопленок в присутствии комплекса томатной пасты и клюквенного сока, томатной пасты, 0,9%-го NaCl с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (зеленая флуоресценция свидетельствует о жизнеспособности клеток, красная – об их гибели)

Fig. 1. Viability assessment of the *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus*, *Streptococcus aureus* in mature biofilms in the presence of a complex of tomato paste and cranberries, tomato paste, 0.9% NaCl using confocal laser scanning microscopy (green fluorescence indicates cell viability, red fluorescence indicates cell death)

повреждается эмаль – все это приводит к необходимости дополнительных процедур, например, фторированию зубов. В рамках химического метода используется стоматологический препарат «Скалинг», действующим компонентом которого является соляная кислота. Она также приводит к повреждению эмали. В томатах, в свою очередь, содержатся кислоты, в основном яблочная и лимонная, которые способствуют разрушению зубного камня. Эти кислоты помогают растворять зубные отложения, что значительно облегчает удаление зубных камней, но не оказывают влияние на микроорганизмы в полости рта, в связи с чем для антибактериального эффекта использовали томат с клюквой. На рис. 2 видно, что обработка зубного камня комплексом томатной пасты и клюквенного сока приводила к снижению его площади на 20% после 5 дней, на 45% после 10 дней и на 86% после 20 дней обработки. При обработке зубного камня томатной пастой в течение 5 дней происходило

снижение площади камня на 2%, в течение 10 дней – на 21%, в течение 20 дней – на 55%. При обработке зубного камня раствором 0,9%-го NaCl зубной камень оставался неизменным на протяжении 20 дней (рис. 2). Вероятно, подобный эффект обусловлен высоким содержанием в комплексе томатной пасты и клюквенного сока органических кислот, которые способствуют разрушению и растворению зубного камня.



Рис. 2. Оценка разрушения зубного камня, полученного от собаки породы такса возрастом 6 лет, выдержанного в комплексе томатной пасты и клюквенного сока, томатной пасте, 0,9%-м NaCl

Fig. 2. Assessment of the destruction of tartar obtained from a 6-year-old Dachshund dog kept in a complex of tomato paste + cranberries, tomato paste, 0.9% NaCl

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о высокой антибактериальной активности комплекса томатной пасты и клюквенного сока – вероятно, за счет наличия антоцианов, абсцизовой кислоты, стероидов, тритерпеновых сапонинов, альдегидов (фурфурола, бензальдегида), летучих спиртов (изовалерианового, изобутилового), фенолов, антоцианов, антоксантинов, ликопина и каротина в плодах томата, а также урсоловой кислоты и ее эфиров (данные вещества были ранее описаны в исследованиях Н. Лопес-Вальверде с соавторами [20] и могут обладать антибактериальным эффектом) в плодах клюквы. Использование комплекса томатной пасты и клюквенного сока способствовало разрушению зубного камня в объемах до 86% в течение 20 дней.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения заявленного средства в качестве антибактериального и очищающего препарата в сфере стоматологии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Амангульев М.Б., Ходжадурдыев Х. Ликопин, получение и свойства // Международный научный журнал «Символ науки». 2023. Т. 2. N 12-1. С. 39–41. EDN: ROZBHX.
2. Вилкова И.В., Вандышева А.С., Сахаутдинова Э.И. Действие препаратов для химического удаления зубного // Вестник науки. 2023. Т. 2. N 12. С. 1374–1384. EDN: IWNSAK.
3. Задорина И.И., Саченков О.А., Каюмов А.Р. Раз-

- рушение зубного камня с помощью томата // Сборник тезисов 26-й Пущинской школы-конференции молодых ученых с международным участием «Биология – наука XXI века» (г. Пущино, 9–13 апреля 2023 г.). Пущино: Изд-во ПНЦБИ РАН, 2023. С. 219–220. EDN: RZAZWO.
4. Fageeh H.N., Fageeh H.I., Prabhu A., Bhandi S., Khan S., Patil S. Efficacy of vitamin C supplementation as

an adjunct in the non-surgical management of periodontitis: a systematic review // *Systematic Reviews*. 2021. Vol. 10, no. 1. P. 5. DOI: 10.1186/s13643-020-01554-9.

5. Захарова Е.В. Содержание аскорбиновой кислоты в томатах различных сортов // *Chronos*. 2021. Т. 6. N 1. С. 62–63. EDN: HPNYDS.

6. Романова Р.О., Кашлевская М.Е., Левенков Д.С., Исянов Р.В., Каторгин М.С. Особенности формирования микробной биопленки при воспалительных заболеваниях пародонта // *Вестник Пензенского государственного университета*. 2022. N 1. С. 19–23. EDN: YKEZIB.

7. Achmit M., Aoussar N., Mellouki F., Ait Mhand R., Ibáñez M.D., Blázquez M.A., et al. *In vitro* antibacterial and biofilm inhibitory activity of the sawdust essential oil of *Tetraclinis articulata* (vahl) against catheter-associated *Staphylococcus aureus* clinical // *Current Research in Biotechnology*. 2021. Vol. 3. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.crbiot.2020.12.001.

8. Khaliullina A., Kolesnikova A., Khairullina L., Morgatskaya O., Shakirova D., Patov S., et al. The antimicrobial potential of the hop (*Humulus lupulus* L.) extract against *Staphylococcus aureus* and *Oral Streptococci* // *Pharmaceuticals*. 2024. Vol. 17, no. 2. P. 162. DOI: 10.3390/ph17020162.

9. Нурузова З.А., Байматов Р.А., Жумамуродов С.Т. Воздействие различных факторов на биопленку микроорганизмов // *Научный электронный журнал «Иппова»*. 2019. N 2. С. 24–30. EDN: MGYJEX.

10. Bringel M., Jorge P.K., Francisco P.A., Lowe C., Sabino-Silva R., Colombini-Ishikiriama B.L., et al. Salivary proteomic profile of dogs with and without dental calculus // *BMC Veterinary Research*. 2020. Vol. 16. P. 298. DOI: 10.1186/s12917-020-02514-0.

11. Daep C.A., Novak E.A., Lamont R.J., Demuth D.R. Structural dissection and *in vivo* effectiveness of a peptide inhibitor of *Porphyromonas gingivalis* adherence to *Streptococcus gordonii* // *Infection and Immunity*. 2011. Vol. 79, no. 1. P. 67–74. DOI: 10.1128/iai.00361-10.

12. Elias S., Banin E. Multi-species biofilms: living with friendly neighbors // *FEMS Microbiology Reviews*. 2012. Vol. 36, no. 5. P. 990–1004. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2012.00325.x.

13. Kayumov A.R., Khakimullina E.N., Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Latypova L.Z., Lien H.T., et al. Inhibition of biofilm formation in *Bacillus subtilis* by new halogenated furanones // *The Journal of Antibiotics*. 2015. Vol. 68, no. 5. P. 297–301. DOI: 10.1038/ja.2014.143.

14. Задорина И.И., Шагмарданова Е.И., Галиуллин А.К., Байдамшина Д.Р., Тризна Е.Ю., Каюмов А.Р. Удаление зубного камня с помощью томата // *Биосистемы: организация, поведение, управление: тезисы докладов 76-й Всерос. с междунар. уч. школы-конференции молодых ученых (г. Нижний Новгород, 11–14 апреля 2023 г.)*. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2023. С. 123. EDN: AQVQDQ.

15. Курина А.Б., Соловьева А.Е., Храпалова И.А., Артемьева А.М. Биохимический состав плодов томата различной окраски // *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2021. Т. 25. N 5. С. 514–527. DOI: 10.18699/VJ21.058. EDN: MQKXGF.

16. Dengler V., Foulston L., DeFrancesco A.S., Losick R. An electrostatic net model for the role of extracellular DNA in biofilm formation by *Staphylococcus aureus* // *Journal of Bacteriology*. 2015. Vol. 197, no. 24. P. 3779–3787. DOI: 10.1128/jb.00726-15.

17. Hong B.-Y., Furtado Araujo M.V., Strausbaugh L.D., Terzi E., Ioannidou E., Diaz P.I. Microbiome profiles in periodontitis in relation to host and disease characteristics // *PLoS One*. 2015. Vol. 10, no. 5. P. e0127077. DOI: 10.1371/journal.pone.0127077.

18. Pandey A.K., Kumar S. Perspective on plant products as antimicrobials agents: a review // *Pharmacologia*. 2013. Vol. 4, no. 7. P. 469–480. DOI: 10.5567/pharmacologia.2013.469.480.

19. Tajkarimi M.M., Ibrahim S.A., Cliver D.O. Antimicrobial herb and spice compounds in food // *Food Control*. 2010. Vol. 21, no. 9. P. 1199–1218. DOI: 10.1016/j.foodcont.2010.02.003.

20. Lopez-Valverde N., Lopez-Valverde A., de Sousa B.M., Rueda J.A.B. Systematic review and meta-analysis of the antioxidant capacity of lycopene in the treatment of periodontal disease // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023. Vol. 11. P. 1309851. DOI: 10.3389/fbioe.2023.1309851.

REFERENCES

1. Amangulyev M.B., Khodjadurdyev H. Lycopene, production and properties. *International Scientific Journal “Symbol of Science”*. 2023;2(12-1):39-41. (In Russian). EDN: ROZBHX.

2. Vilkova I.V., Vandysheva A.S., Sakhautdinova E.I. Effect of preparations for chemical removal of tartar. *Vestnik nauki*. 2023;2(12):1374-1384. (In Russian). EDN: IWNSAK.

3. Zadorina I.I., Sachenkov O.A., Kayumov A.R. Tartar destruction with tomato. In: *Sbornik tezisov 26-i Pushchinskoi shkoly-konferentsii molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem “Biologiya – nauka XXI veka” = Proc. 26th Pushchinskaya school-conference of young scientists with international participation “Biology – science of the XXI century”*. 9–13 April 2023, Pushchino. Pushchino: Pushchino Scientific Center for Biological Research RAS; 2023, p. 219-220. (In Russian). EDN: RZAZWO.

4. Fageeh H.N., Fageeh H.I., Prabhu A., Bhandi S., Khan S., Patil S. Efficacy of vitamin C supplementation as an adjunct in the non-surgical management of periodontitis:

a systematic review. *Systematic Reviews*. 2021;10(1):5. DOI: 10.1186/s13643-020-01554-9.

5. Zakharova E.V. Ascorbic acid content in tomatoes of different varieties. *Chronos*. 2021;6(1):62-63. (In Russian). EDN: HPNYDS.

6. Romanova R.O., Kashlevskaya M.E., Levenkov D.S., Isyanov R.V., Katorgin M.S. Features of microbial biofilm formation in inflammatory periodontal diseases. *Vestnik of Penza state university*. 2022;1:19-23. (In Russian). EDN: YKEZIB.

7. Achmit M., Aoussar N., Mellouki F., Ait Mhand R., Ibáñez M.D., Blázquez M.A., et al. *In vitro* antibacterial and biofilm inhibitory activity of the sawdust essential oil of *Tetraclinis articulata* (vahl) against catheter-associated *Staphylococcus aureus* clinical. *Current Research in Biotechnology*. 2021;3:1-5. DOI: 10.1016/j.crbiot.2020.12.001.

8. Khaliullina A., Kolesnikova A., Khairullina L., Morgatskaya O., Shakirova D., Patov S., et al. The antimicrobial potential of the hop (*Humulus lupulus* L.) extract against

Staphylococcus aureus and *Oral Streptococci*. *Pharmaceuticals*. 2024;17(2):162. DOI: 10.3390/ph17020162.

9. Nuruzova Z.A. Baimatov R.A. Jumamurodov S.T. Effects of various factors on micro-organism biomembrane. *Innova*. 2019;2:24-30. (In Russian). EDN: MGYJEX.

10. Bringel M., Jorge P.K., Francisco P.A., Lowe C., Sabino-Silva R., Colombini-Ishikiriama B.L., et al. Salivary proteomic profile of dogs with and without dental calculus. *BMC Veterinary Research*. 2020;16:298. DOI: 10.1186/s12917-020-02514-0.

11. Daep C.A., Novak E.A., Lamont R.J., Demuth D.R. Structural dissection and *in vivo* effectiveness of a peptide inhibitor of *Porphyromonas gingivalis* adherence to *Streptococcus gordonii*. *Infection and Immunity*. 2011;79(1):67-74. DOI: 10.1128/iai.00361-10.

12. Elias S., Banin E. Multi-species biofilms: living with friendly neighbors. *FEMS Microbiology Reviews*. 2012;36(5):990-1004. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2012.00325.x.

13. Kayumov A.R., Khakimullina E.N., Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Latypova L.Z., Lien H.T., et al. Inhibition of biofilm formation in *Bacillus subtilis* by new halogenated furanones. *The Journal of Antibiotics*. 2015;68(5):297-301. DOI: 10.1038/ja.2014.143.

14. Zadorina I.I., Shagimardanova E.I., Galiullin A.K., Baidamshina D.R., Trizna E.Yu., Kayumov A.R. Tartar removal with tomato. In: *Biosistemy: organizatsiya, povedenie, upravlenie: tezisy dokladov 76-i Vseros. s mezhdunar. uch. shkoly-konferentsii molodykh uchenykh = Biosystems: Organization, Behavior, Management: Proc. 76th All-Russian International School Conference of Young Scientists*. 11-14

April 2023, Nizhnii Novgorod. Nizhnii Novgorod: National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; 2023, p. 123. (In Russian). EDN: AQVQDQ.

15. Kurina A.B., Solovieva A.E., Khrupalova I.A., Artemyeva A.M. Biochemical composition of tomato fruits of various colors. *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2021;25(5):514-527. (In Russian). DOI: 10.18699/VJ21.058. EDN: MQKXGF.

16. Dengler V., Foulston L., DeFrancesco A.S., Losick R. An electrostatic net model for the role of extracellular DNA in biofilm formation by *Staphylococcus aureus*. *Journal of Bacteriology*. 2015;197(24):3779-3787. DOI: 10.1128/jb.00726-15.

17. Hong B.-Y., Furtado Araujo M.V., Strausbaugh L.D., Terzi E., Ioannidou E., Diaz P.I. Microbiome profiles in periodontitis in relation to host and disease characteristics. *PLoS One*. 2015;10(5):e0127077. DOI: 10.1371/journal.pone.0127077.

18. Pandey A.K., Kumar S. Perspective on plant products as antimicrobials agents: a review. *Pharmacologia*. 2013;4(7):469-480. DOI: 10.5567/pharmacologia.2013.469.480.

19. Tajkarimi M.M., Ibrahim S.A., Cliver D.O. Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control*. 2010;21(9):1199-1218. DOI: 10.1016/j.foodcont.2010.02.003.

20. Lopez-Valverde N., Lopez-Valverde A., de Sousa B.M., Rueda J.A.B. Systematic review and meta-analysis of the antioxidant capacity of lycopene in the treatment of periodontal disease. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023;11:1309851. DOI: 10.3389/fbioe.2023.1309851.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Задорина Ива Ивановна,

к.в.н., младший научный сотрудник,
Казанский (Приволжский)
федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18,
Российская Федерация,
✉ zadorina1994@icloud.com
<https://orcid.org/0000-0003-3083-8165>

Тризна Елена Юрьевна,

к.б.н., доцент, ведущий научный сотрудник,
Казанский (Приволжский)
федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18,
Российская Федерация,
trizna91@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9881-0559>

Каюмов Айрат Рашитович,

д.б.н., доцент, заведующий кафедрой,
Казанский (Приволжский)
федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18,
Российская Федерация,
kairatr@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7195-1557>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Iva I. Zadorina,

Cand. Sci. (Veterinary), Junior Researcher,
Kazan Federal University,
18, Kremlevskaya St., Kazan, 420008,
Russian Federation,
✉ zadorina1994@icloud.com
<https://orcid.org/0000-0003-3083-8165>

Elena Y. Trizna,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Leading Researcher,
Kazan Federal University,
18, Kremlevskaya St., Kazan, 420008,
Russian Federation,
trizna91@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9881-0559>

Airat R. Kayumov,

Dr. Sci. (Biology), Associate Professor,
Head of the Department,
Kazan Federal University,
18, Kremlevskaya St., Kazan, 420008,
Russian Federation,
kairatr@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7195-1557>

Вклад авторов

И.И. Задорина – проведение исследования, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.
Е.Ю. Тризна – проведение исследования, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.
А.Р. Каюмов – научное руководство, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 29.11.2024.
Одобрена после рецензирования 19.12.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

Contribution of the authors

Iva I. Zadorina – investigation, writing – original draft, writing – review & editing.
Elena Y. Trizna – investigation, writing – original draft, writing – review & editing.
Airat R. Kayumov – supervision, writing – original draft, writing – review & editing.

Conflict of interest

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 29.11.2024.
Approved after reviewing 19.12.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.

Научная статья
УДК 573.6+631.423.2+631.432.23
EDN: XDMZZP
DOI: 10.21285/achb.968



Изменение некоторых агрофизических характеристик нефтезагрязненных почв после их обработки растворами полисорбата-80

М.Б. Рюмин*, О.Г. Лопатовская*, Д.И. Стом*****, А.Н. Чеснокова***,
О.С. Сутормин****, А.Б. Купчинский**, С.В. Алферов*****, Ю.Ю. Петрова****,
З.Б. Есимсиитова*****, В.В. Федина*****, Ю.В. Артеменко*

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

**Байкальский музей СО РАН, Листвянка, Российская Федерация

***Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Российская Федерация

****Сургутский государственный университет, Сургут, Российская Федерация

*****Тульский государственный университет, Тула, Российская Федерация

*****Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

*****Научный производственно-технический центр «Жалын», Алматы, Республика Казахстан

Аннотация. Целью проведенной работы являлось сопоставление влияния нефти, дизельного топлива и моторного масла на капиллярную влагоемкость и гигроскопическую влажность серой лесной почвы, а также оценка изменения этих параметров нефтезагрязненных почв после обработки полисорбатом-80. В почву вносили воду, промывной раствор (с концентрацией детергента 1, 5 и 10 г/л) и непрерывно перемешивали на шейкере (60 об/мин) в течение 1 ч при 20 °С. Показано снижение исследуемых агрофизических параметров почв при их загрязнении нефтью, дизельным топливом и моторным маслом в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг. При этом действие моторного масла на капиллярную влагоемкость было более выраженным, чем влияние нефти и дизельного топлива в аналогичных концентрациях, а на гигроскопическую влажность – наоборот, менее выраженным. Промывка загрязненных почв полисорбатом-80 частично восстанавливала эти агрофизические параметры, однако они оставались ниже, чем у исходных образцов. Эффективность полисорбата-80 подтверждает и снижение фитотоксичности загрязненных почвенных проб после промывки растворами детергента. При этом при уровне загрязнения почвы нефтепродуктами до 150 мл/кг более эффективными были растворы, содержащие 5 г/л полисорбата-80, а при уровне загрязнения 300 мл/кг рекомендуется повышать концентрацию детергента до 10 г/л. Рекомендуемое для проведения очистки соотношение почвы, промывного раствора и воды составляет 1:1:4 (по массе). Таким образом, продемонстрирована перспективность использования полисорбата-80 для ослабления негативного влияния нефтезагрязнения почвы.

Ключевые слова: нефтезагрязнение почв, агрофизические параметры почв, моторное масло, нефть, дизельное топливо, полисорбат-80

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 «Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами».

Для цитирования: Рюмин М.Б., Лопатовская О.Г., Стом Д.И., Чеснокова А.Н., Сутормин О.С., Купчинский А.Б. [и др.]. Изменение некоторых агрофизических характеристик нефтезагрязненных почв после их обработки растворами полисорбата-80 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 67–81. DOI: 10.21285/achb.968. EDN: XDMZZP.

Changes in some agrophysical characteristics of oil-contaminated soils following their washing with polysorbate 80 solutions

Maksim B. Ryumin*, Olga G. Lopatovskaya*, Devard I. Stom*****✉,
Alexandra N. Chesnokova***, Oleg S. Sutormin****, Alexander B. Kupchinsky**,
Sergey V. Alferov*****, Yuliya Yu. Petrova*****, Zura B. Yessimsiitova*****,
Veronika V. Fedina*****, Yuliya V. Artemenko*

*Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

**Baikal Museum of the SB RAS, Listvyanka, Russian Federation

***Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

****Surgut State University, Surgut, Russian Federation

*****Tula State University, Tula, Russian Federation

*****Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

*****Scientific Production-Technical Center "Jalyn", Almaty, Republic of Kazakhstan

Abstract. The study was aimed at comparing the effect of oil, diesel fuel, and motor oil on the capillary moisture capacity and hygroscopic moisture content of gray forest soil, as well as assessing changes in these characteristics of oil-contaminated soils following their washing with polysorbate 80. Water and a washing solution (with detergent concentrations of 1, 5, and 10 g/L) were added to the soil to be continuously mixed for 1 h at 20 °C using a shaker (60 rpm). The analyzed agrophysical characteristics of soils are shown to decrease when soils are contaminated with oil, diesel fuel, and motor oil at concentrations of 50, 150, and 300 mL/kg. The effect of motor oil on capillary moisture capacity is more pronounced than those of oil and diesel fuel at similar concentrations, while the effect on hygroscopic moisture content is, conversely, less pronounced. The washing of contaminated soils with polysorbate 80 partially restored these agrophysical characteristics; however, they remained lower than those of the original samples. The effectiveness of polysorbate 80 is also confirmed by the reduction in the phytotoxicity of contaminated soil samples following their washing with detergent solutions. At the level of oil contamination of up to 150 mL/kg, solutions containing 5 g/L of polysorbate 80 were found to be more effective, whereas at 300 mL/kg, it is recommended to increase the concentration of detergent up to 10 g/L. The recommended weight ratio of soil, washing solution, and water for soil washing is 1:1:4. Thus, the prospects for using polysorbate 80 to mitigate the negative impact of oil contamination in soil are demonstrated.

Keywords: oil contamination in soil, agrophysical characteristics of soils, motor oil, oil, diesel fuel, polysorbate 80

Funding. This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as the part of state assignment no. FEWG-2024-0003 "Biocatalytic platforms based on microbial cells, subcellular structures and enzymes in combination with nanomaterials".

For citation: Ryumin M.B., Lopatovskaya O.G., Stom D.I., Chesnokova A. N., Sutormin O.S., Kupchinsky A.B., et al. Changes in some agrophysical characteristics of oil-contaminated soils following their washing with polysorbate 80 solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1).67-81. (In Russian): DOI: 10.21285/achb.968. EDN: XDMZZP.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и нефтепродукты, поступая в окружающую среду, оказывают негативное влияние на компоненты экосистем [1, 2]. Они являются постоянным источником токсичного, канцерогенного и мутагенного загрязнения. Нефтепродукты деформируют структуру биоценозов, нарушают экологическое состояние почвенных покровов в целом [3]. При попадании нефтяных углеводородов в почву наблюдается трансформация морфологических и физико-химических свойств почв. По мнению ряда специалистов, конечным результатом нефтяного загряз-

нения является формирование почвенных ареалов с необычными для зональных условий чертами, зональные типы сменяются техногенными модификациями, снижается продуктивность почв вплоть до необходимости вывода загрязненных земель из сельскохозяйственного оборота [4–6].

Для рекультивации нефтезагрязненных почв значительным потенциалом обладает биоремедиация. Основная роль в этом процессе принадлежит микроорганизмам, способным к разложению нефтепродуктов. Это относительно недорогой, легкодоступный и экологически безопасный

способ [7]. Однако эффективность подобного подхода может значительно снижаться из-за неблагоприятных для микроорганизмов условий: низких температур (что особенно актуально для северных регионов), недостаточного содержания биогенных элементов (азота, фосфора и пр.), недостатка кислорода в глубинных слоях почвы и т.п. [8]. В этих случаях наиболее приемлемо применять физико-химические способы ремедиации почв [9–11]. Из таких подходов в последние годы наиболее часто стала использоваться реагентная обработка с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [12–15]. Тем не менее в этом случае существует риск загрязнения окружающей среды применяемыми реагентами, что может нести дополнительную экологическую опасность. В связи с этим выбор реагента должен быть обусловлен не только его эффективностью по отношению к удалению ПАВ, но и низкой токсичностью по отношению к почвенной биоте.

Исследования, проведенные различными авторами, демонстрируют более низкую токсичность неионогенных ПАВ по сравнению с другими классами этих соединений [16, 17]. Схожие результаты были получены и в наших экспериментах по сопоставлению токсичности представителей разных классов ПАВ (анионоактивный додецилсульфат натрия, катионоактивный цетилтриметиламмония бромид, неионогенный полисорбат-80) для почвенных олигохет [18], растений [19, 20], светящихся бактерий и их ферментных систем [21].

Нефтепродукты отличаются повышенной гидрофобностью, поэтому имелись все основания ожидать, что под их воздействием почвенные частицы станут более гидрофобными, а значит, нарушится их взаимодействие с таким высокогидрофильным веществом, как вода. С другой стороны, ПАВ способны изменять гидрофобно-гидрофильные свойства поверхностей [22]. В связи с этим следовало полагать, что нефтепродукты сделают почву более гидрофобной, а ПАВ могут привести к противоположному эффекту. Такие характеристики почвы, как влагоемкость и гигроскопическая влажность, напрямую зависят от соотношения гидрофобно-гидрофильных свойств ее агрегатов.

В связи с вышесказанным в ходе проведенного исследования был осуществлен анализ эффективности реагентной обработки нефтезагрязненной почвы с помощью неионогенного ПАВ полисорбата-80. Основными параметрами почвы, по которым оценивалось действие растворов ПАВ, служили такие важные в агрофизическом плане параметры почвы, как капиллярная влагоемкость и гигроскопическая влажность. С этими агрофизическими характеристиками тесно связана сельскохозяйственная ценность почв [23]. Целью работы являлось изучение изменения капиллярной влагоемкости и гигроскопической влажности образцов серой лесной почвы, загрязненных нефтью, дизельным топливом, моторным маслом, после промывки почвенных образцов растворами с различной концентрацией неионогенного ПАВ полисорбата-80.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила серая лесная почва, отобранная на территории Ботанического сада Иркутского государственного университета (г. Иркутск, Россия). Для нее характерно наличие серо-гумусового аккумулятивного горизонта, количественные характеристики которого приближены к нижним пределам показателей темно-гумусового горизонта. Данный горизонт имеет мощность 20–25 см и комковатую или комковато-пороховидную структуру. Реакция почвы являлась слабощелочной, в нижней части нейтральной¹.

В качестве модельных загрязнителей в экспериментах использовали минеральное моторное масло LUKOIL STANDARD 10W-40; нефть (плотность 0,85 г/см³) Марковского нефтегазоконденсатного месторождения (пос. Верхнемарково, Иркутская область, Россия) и дизельное топливо (летний сорт, ГОСТ 305-2013²). Промывку загрязненной почвы проводили растворами неионогенного ПАВ полисорбата-80 (другое название – полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат) (АО «Вектон», Россия).

В экспериментальные образцы серой лесной почвы приливали нефть / дизельное топливо / моторное масло в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг, тщательно перемешивали. Пробы загрязненной почвы навеской по 100 г в 3 повторностях распределяли в пластиковые контейнеры объемом 250 мл, где они находились в течение суток до полного впитывания нефтепродуктов в почву. После этого почву пересыпали в колбы емкостью 500 мл и приливали по 400 мл воды и 100 мл промывочного водного раствора полисорбата-80 в концентрациях 1, 5 и 10 г/л. Колбы выдерживали в течение часа на лабораторном шейкере BIOSAN OS-20 (Biosan, Латвия) при скорости перемешивания 60 об/мин и температуре 20 °С.

После такой обработки почвенные образцы отделяли от промывочного раствора путем фильтрования через бумажные фильтры (синяя лента), подсушивали при комнатной температуре в течение суток.

Затем оценивали капиллярную влагоемкость (в процентах) методом определения скорости капиллярного подъема влаги и капиллярной влагоемкости почв, а также гигроскопическую влажность термостатно-весовым методом³. Оценку показателя капиллярной влагоемкости проводили по градации Н.А. Качинского, согласно которой капиллярная влагоемкость 40–50% считается наилучшей, 30–40% – хорошей, 25–30% – удовлетворительной, менее 25% – неудовлетворительной [24].

В качестве контроля использовали:

- 1) незагрязненные образцы почвы, промытые полисорбатом-80 в соответствии с описанными выше манипуляциями;
- 2) незагрязненные образцы почвы, промытые дистиллированной водой в соответствии с описанными выше манипуляциями.

Фитотоксичность испытуемых почвенных образцов оценивали аппликатным способом⁴. В чашки Петри

¹ Воробьева Г.А. Почвы Иркутской области: вопросы классификации, номенклатуры и корреляции: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2009. 149 с. EDN: QLARNX.

² ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 15 с.

³ Bandyopadhyay K.K., Aggarwal P., Chakraborty D., Pradhan S., Garg R.N., Singh R. Practical manual on measurement of soil physical properties. New Delhi: Division of Agricultural Physics, Indian Agricultural Research Institute, 2012. 62 p.

⁴ Терехова В.А., Гершкович Д.М., Гладкова М.М., Ипатов В.И., Исакова Е.Ф., Николаева О.В. [и др.]. Биотестирование в экологическом контроле: учеб. пособие / под ред. В.А. Тереховой. М.: ГЕОС, 2017. 70 с.

(3 чашки Петри для контроля и 3 – для тестируемого образца) вносили предварительно увлажненную до 60% от полной влагоемкости почву слоем высотой 1 см. В качестве контроля выбирали незагрязненную почву с аналогичным гранулометрическим составом и содержанием органического вещества. Во все чашки вносили по 15 семян кресс-салата *Lepidium sativum*. Чашки Петри закрывали крышками и размещали в термостат при 20 °С. В течение опыта поддерживали влажность субстрата на одном и том же уровне, осуществляя регулярное взвешивание чашек и добавление воды с целью поддержания постоянного уровня влажности почвы. На 7-й день подсчитывали длину корней проростков в контрольных и опытных пробах. На основании этого параметра рассчитывали эффект торможения E_T по формуле:

$$E_T = \frac{L_K - L_{оп}}{L_K} \times 100\%,$$

где E_T – эффект торможения, %; $L_{оп}$ – средняя длина корней в опыте, мм; L_K – средняя длина корней в контроле, мм. Показателем токсического воздействия тестируемой почвенной пробы являлось уменьшение длины корней проростков по сравнению с контрольным вариантом (незагрязненная почва).

Все эксперименты проводили не менее чем в 3 независимых опытах с 3 параллельными измерениями. Для статистической обработки полученных данных применяли пакет программ Microsoft Excel. В работе приведены значения среднего арифметического и стандартное отклонение среднего арифметического (средняя квадратичная ошибка). Достоверность различия результатов определяли с помощью критерия Стьюдента. Выводы сделаны с вероятностью безошибочного прогноза $P \geq 0,95$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Капиллярная влагоемкость. Показатель капиллярной влагоемкости незагрязненной серой лесной почвы, исследуемой в данной работе, составлял от $62,1 \pm 0,9$ до $70,2 \pm 0,7\%$. Согласно классификации Качинского [24], это соответствовало наилучшей капиллярной влагоемкости. Загрязнение почвенных образцов исследуемыми нефтепродуктами (моторное масло, нефть, дизельное топливо) в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг приводило к их неудовлетворительной капиллярной влагоемкости. При этом в условиях наших экспериментов действие моторного масла на почву было более выраженным, чем влияние нефти в аналогичных концентрациях, еще менее сильное действие оказывало дизельное топливо. Так, например, капиллярная влагоемкость почвы в присутствии 50 мл/кг дизельного топлива снижалась с $62,1 \pm 0,9$ лишь до $42,6 \pm 0,1\%$, нефти в аналогичной концентрации – с $62,1 \pm 0,9$ до $22,6 \pm 1,0\%$ (то есть вдвое больше, чем при дизельном топливе), а в опытах с моторным маслом – еще более значительно: с $70,2 \pm 0,7$ до $16,7 \pm 0,6\%$. Такое соотношение исследуемых нефтепродуктов по их действию на капиллярную влагоемкость почвы сохранялось и при более высоком уровне нефтяного загрязнений – 150 и 300 мл/кг. Например, при внесении в почву 300 мл/кг дизельного топлива исследуемый агрофизический параметр уменьшался с $62,1 \pm 0,9$ до $25,7 \pm 0,2\%$, нефти – с $62,1 \pm 0,9$ до $12,5 \pm 2,3\%$, а моторного масла – с $70,2 \pm 0,7$ до $6,0 \pm 0,3\%$ (рис. 1).

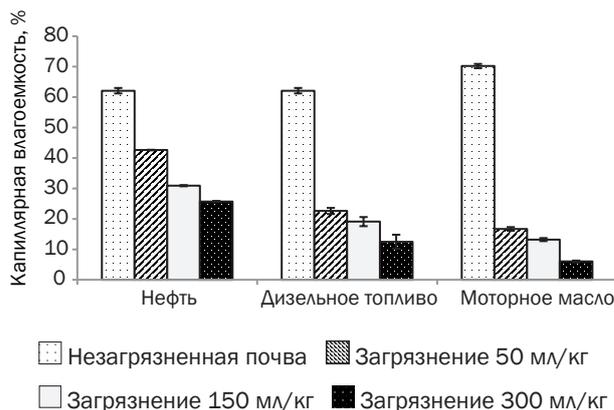


Рис. 1. Влияние дизельного топлива, нефти и моторного масла в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг на капиллярную влагоемкость серой лесной почвы (время от момента загрязнения – 1 сутки)

Fig. 1. Effect of diesel fuel, petroleum and motor oil in concentrations of 50, 150 and 300 ml/kg on the capillary moisture capacity of gray forest soil (time from the moment of contamination – 1 day)

Промывка полисорбатом-80 образцов почвы, загрязненной испытуемыми нефтепродуктами (нефтью, дизельным топливом, моторным маслом) вызывала повышение их капиллярной влагоемкости по сравнению с загрязненными почвенными образцами, однако она оставалась ниже исходных (незагрязненных) почв. Так, после применения промывочного раствора, содержащего 1 г/л полисорбата-80, капиллярная влагоемкость почвенного образца, загрязненного нефтью в концентрации 50 мл/кг, составила $37,5 \pm 0,2\%$, при 5 г/л – $50,2 \pm 0,1\%$, а при использовании раствора с концентрацией полисорбата-80 10 г/л – $48,0 \pm 0,1\%$ (рис. 2, а). Указанные значения оставались ниже показателей проб, в которых почва не подвергалась нефтяному загрязнению. Другими словами, промывка полисорбатом-80 не приводила к восстановлению исследуемого агрофизического показателя почвы до исходных параметров. Тем не менее значения капиллярной влагоемкости при использовании ПАВ повышались с уровня «неудовлетворительная» до «хорошая» или «наилучшая». Данный факт свидетельствует о принципиальной возможности и перспективности примененной реагентной обработки детергентами нефтезагрязненной почвы. При этом наилучший эффект был получен при использовании 5 г/л полисорбата-80 (см. рис. 2, а). Повышение его концентрации до 10 г/л не добавляло эффективности процессу, однако увеличивало расход реагента в 2 раза, что нерационально с экономической точки зрения.

Схожая тенденция была отмечена и при уровне нефтяного загрязнения 150 мл/кг (рис. 2, б). Промывка почвенных образцов, содержащих 150 мл/кг нефти, приводила к возрастанию их капиллярной влагоемкости с неудовлетворительной ($19,1 \pm 1,5\%$) до удовлетворительной ($25,9 \pm 0,1\%$) при 1 г/л полисорбата-80 и до хорошей при 5 и 10 г/л полисорбата-80 (до $41,9 \pm 0,6$ и $40,1 \pm 0,1\%$ соответственно).

При самом высоком из испытанных уровне загрязнения нефтью (300 мл/кг) добиться восстановления исследуемого агрофизического параметра до уровня

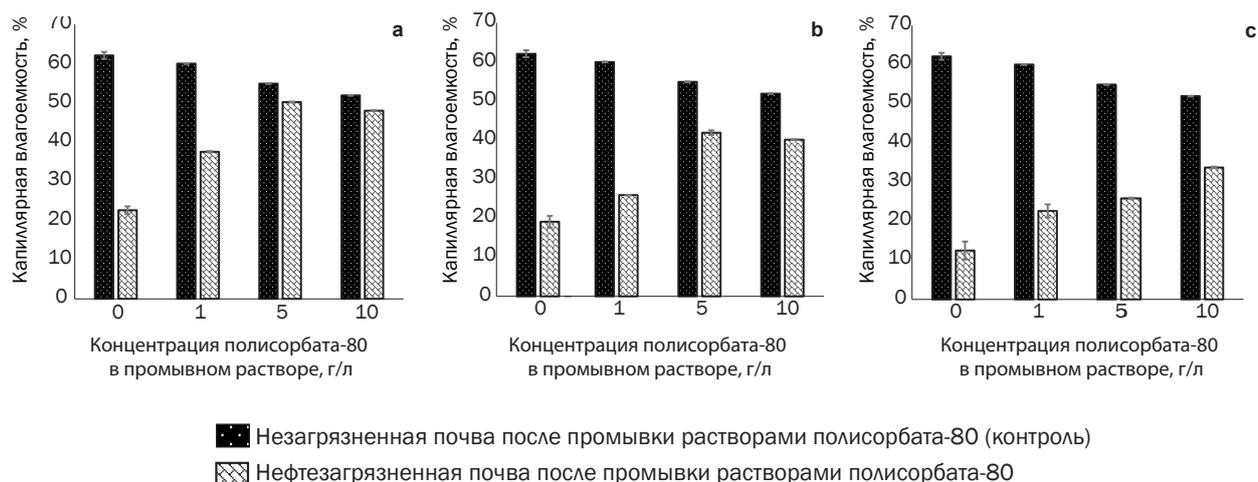


Рис. 2. Капиллярная влагоемкость серой лесной почвы, загрязненной нефтью в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б) и 300 мл/кг (с), после промывки полисорбатом-80

Fig. 2. Capillary water capacity of oil-contaminated grey forest soil in concentrations of 50 ml/kg (a), 150 ml/kg (b), 300 ml/kg (c) after washing with polysorbate 80

«хороший» удавалось лишь в ходе применения 10 г/л полисорбата-80. В этом случае значение капиллярной влагоемкости почвы после промывки раствором ПАВ возрастало с $12,5 \pm 2,3$ до $33,7 \pm 0,2\%$. Данное значение соответствует нижней границе уровня «хорошая влагоемкость» в градации Качинского). После использования промывных растворов, содержащих 1 г/л полисорбата-80, капиллярная влагоемкость почвы составляла $22,6 \pm 1,7\%$ (то есть оставалась неудовлетворительной), а при использовании растворов с концентрацией полисорбата-80 5 г/л – $25,8 \pm 0,2\%$ (нижняя граница уровня «удовлетворительная влагоемкость» в градации Качинского) (рис. 2, с).

Таким образом, при уровне нефтяного загрязнения до 150 мл/кг может быть перспективна реагентная обработка почвы промывными растворами с содержанием полисорбата-80 5 г/л (время обработки – 1 ч, соотношение в системе «почва – промывной раствор –

вода» составляет 1:1:4 (по массе). При рекультивации почв, загрязненных нефтью в концентрации 300 мл/кг, рекомендуется увеличение концентрации ПАВ в промывных растворах до 10 г/л.

Аналогичные эксперименты были проведены при загрязнении почвы дизельным топливом. Загрязнение серой лесной почвы дизельным топливом в концентрации 50 мл/кг приводило к снижению ее капиллярной влагоемкости с $62,1 \pm 0,9\%$ (незагрязненная почва) до $42,6 \pm 0,1\%$, при 150 мл/кг нефтепродукта – до $30,9 \pm 0,2\%$, а при 300 мл/кг – до $25,7 \pm 0,2\%$ (рис. 3). Согласно градации Качинского, эти значения соответствуют наилучшей, хорошей и удовлетворительной капиллярной влагоемкости. В результате промывки почвенных образцов, загрязненных дизельным топливом в концентрации 50 мл/кг, растворами, содержащими 5 и 10 г/л полисорбата-80, их капиллярная влагоемкость повышалась с $42,6 \pm 0,1$ до $53,7 \pm 0,3$ и $50,0 \pm 0,1\%$ соответственно.

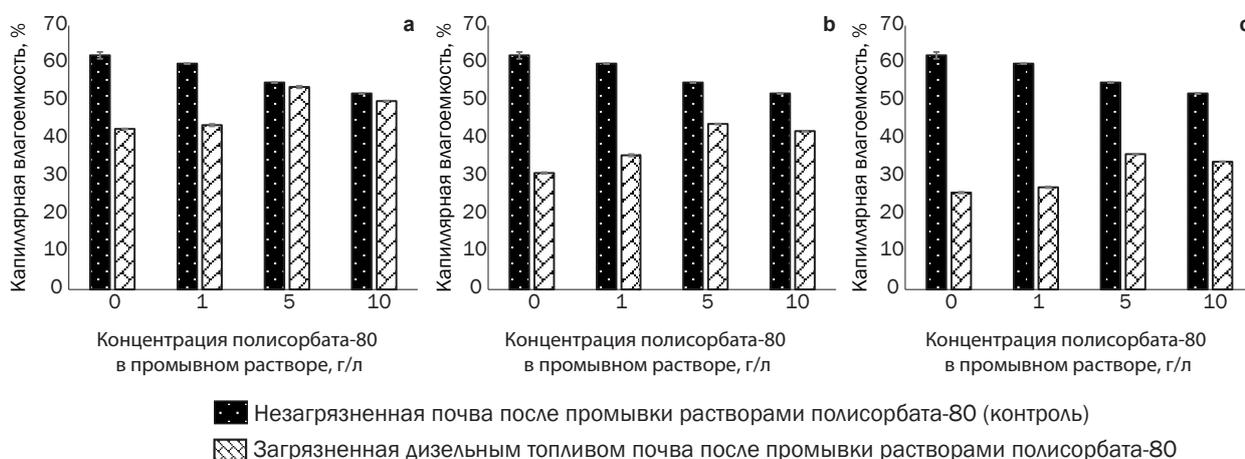


Рис. 3. Капиллярная влагоемкость серой лесной почвы, загрязненной дизельным топливом в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б) и 300 мл/кг (с), после промывки полисорбатом-80

Fig. 3. Capillary water capacity (%) of gray forest soil contaminated with diesel fuel in concentrations of 50 ml/kg (a), 150 ml/kg (b), 300 ml/kg (c) after washing with polysorbate 80

В образцах почвы, обработанных 1 г/л ПАВ, значения капиллярной влагоемкости до ($42,6 \pm 0,1\%$) и после ($43,6 \pm 0,3\%$) промывки были сопоставимы (см. рис. 3, а).

При уровне загрязнения дизельным топливом 150 мл/кг капиллярная влагоемкость почвенных проб ($30,9 \pm 0,2\%$) в результате обработки полисорбатом-80 в концентрации 1 г/л повышалась до $35,6 \pm 0,3\%$, при 5 г/л – $43,9 \pm 0,1\%$, при 10 г/л – $42,0 \pm 0,1\%$ (см. рис. 3, б). Ту же тенденцию наблюдали и при повышении степени загрязнения почвы дизельным топливом до 300 мл/кг (см. рис. 3, в). В этом случае капиллярная влагоемкость образцов после промывки растворами полисорбата-80 повышалась с $25,7 \pm 0,2$ до $27,1 \pm 0,2\%$ (при 1 г/л полисорбата-80), до $35,9 \pm 0,1\%$ (при 5 г/л полисорбата-80) и до $33,9 \pm 0,1\%$ (при 10 г/л полисорбата-80).

Загрязнение моторным маслом во всех исследуемых концентрациях (50, 150 и 300 мл/кг) приводило к неудовлетворительной капиллярной влагоемкости почв. Так, в присутствии 50 мл/кг моторного масла показатель капиллярной влагоемкости снижался с $70,2 \pm 0,7$ до $16,7 \pm 0,6\%$, при 150 мл/кг – до $13,2 \pm 0,5\%$, при 300 мл/кг – до $6,0 \pm 0,3\%$ (рис. 4). В результате промывки почвы, содержащей 50 мл/кг моторного масла, полисорбатом-80 показатель капиллярной влагоемкости повышался: после применения промывного раствора, содержащего 1 г/л полисорбата-80, капиллярная влагоемкость почвенного образца составила $31,6 \pm 0,4\%$, при использовании раствора с концентрацией полисорбата-80 5 г/л – $44,3 \pm 0,2\%$, с концентрацией 10 г/л – $52,3 \pm 0,1\%$ (см. рис. 4, а). Указанные значения оставались ниже показателей проб, в которых почва не подвергалась загрязнению моторным маслом. Таким образом, промывка полисорбатом-80 не приводила к восстановлению исследуемого агрофизического показателя почвы до исходных параметров. Тем не менее значения капиллярной влагоемкости при использовании ПАВ повышались с уровня «неудовлетворительная» до «хорошая» или «наилучшая». Это свидетельствует о принципиальной возможности применения реагентной обработки почвы, загрязненной моторным маслом, исследуемым детергентом. При этом наилучший эффект был получен при использовании 10 г/л полисорбата-80.

Схожая тенденция была отмечена и при уровне загрязнения моторным маслом 150 мл/кг (см. рис. 4, б). Промывка почвенных образцов, содержащих 150 мл/кг моторного масла, раствором с содержанием 1 г/л полисорбата-80 приводила к возрастанию их капиллярной влагоемкости с $13,2 \pm 0,5$ до $19,4 \pm 0,2\%$, однако оба этих значения соответствуют неудовлетворительному уровню испытуемого показателя. Более высокие концентрации ПАВ повышали уровень капиллярной влагоемкости с неудовлетворительного (с $13,2 \pm 0,5\%$) до хорошего: $34,2 \pm 0,3$ и $36,1 \pm 0,1\%$ при 5 и 10 г/л полисорбата-80 соответственно.

При самом высоком из испытанных уровне нефтяного загрязнения (300 мл/кг) добиться восстановления исследуемого агрофизического параметра до уровня «удовлетворительный» удавалось лишь в ходе применения 10 г/л полисорбата-80. В этом случае значение капиллярной влагоемкости почвы после промывки раствором ПАВ возрастало с $6,0 \pm 0,3$ до $26,5 \pm 0,2\%$. Данное значение соответствует нижней границе уровня «удовлетворительная влагоемкость» в градации Качинского. После использования промывных растворов, содержащих 1 г/л полисорбата-80, капиллярная влагоемкость почвы составляла $12,0 \pm 0,9\%$ (то есть оставалась неудовлетворительной), а при использовании растворов с концентрацией полисорбата-80 5 г/л – $21,3 \pm 0,2\%$ (нижняя граница уровня «неудовлетворительная влагоемкость» в градации Качинского) (см. рис. 4, с).

Следует отметить, что для того, чтобы исключить возможное влияние самого ПАВ на почву, в качестве контрольного варианта также рассматривали незагрязненные нефтепродуктами образцы исходной почвы, промытые растворами на основе полисорбата-80. Промывка незагрязненных почвенных образцов промывными растворами практически не меняла испытуемый параметр при содержании полисорбата-80 5 и 10 г/л (уменьшение в 1,1–1,2 раза, но при этом оно не являлось статистически достоверным). Например, при обработке почвенных образцов промывными растворами с содержанием полисорбата-80 1, 5 и 10 г/л испытуемый параметр составлял $68,0 \pm 0,2$, $62,9 \pm 0,1$ и $60,0 \pm 0,1\%$ соответственно, в то время как для незагряз-

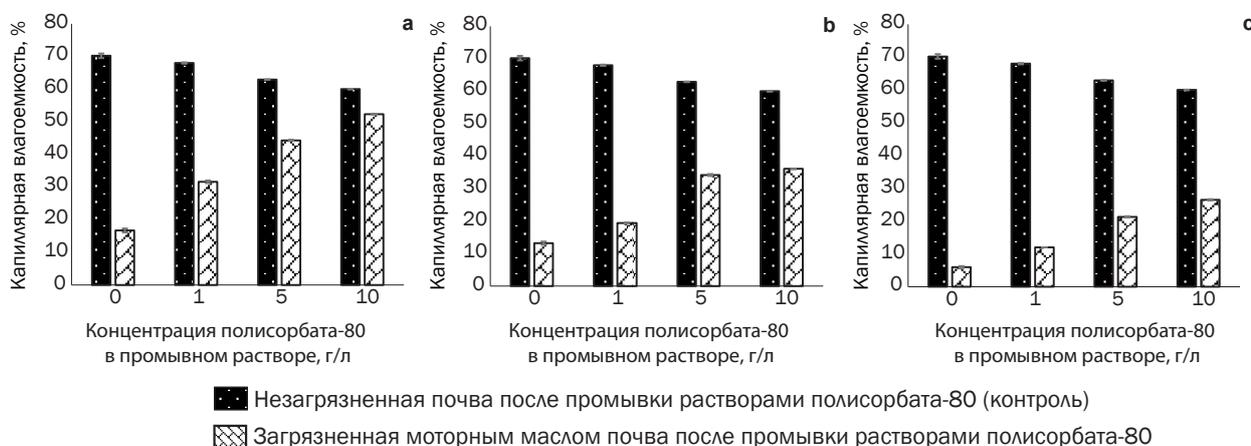


Рис. 4. Капиллярная влагоемкость серой лесной почвы, загрязненной моторным маслом в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б) и 300 мл/кг (в), после промывки полисорбатом-80

Fig. 4. Capillary water capacity of gray forest soil contaminated with motor oil in concentrations of 50 ml/kg (а), 150 ml/kg (б), 300 ml/kg (в) after washing with polysorbate 80

ненной почвы без обработки ПАВ он равнялся $70,2 \pm 0,7\%$ (по градации Качинского капиллярная влагоемкость почвы в диапазоне от 40% и выше считается наилучшей).

Гигроскопическая влажность. Вода особенно прочно удерживается в наиболее мелких порах и трещинах и испытывает со стороны поверхности твердой компоненты «связывающее» влияние разной природы. Адсорбционная вода как одна из разновидностей связанной воды образуется за счет адсорбционного «притяжения» молекул воды к активным адсорбционным центрам поверхности минерала. Она неоднородна и, в свою очередь, подразделяется на воду островной и полислойной адсорбции, которые различаются силой молекулярного взаимодействия. Общее количество воды полимолекулярной адсорбции характеризует такой почвенный параметр, как гигроскопическая влажность.

При оценке гигроскопической влажности наблюдали несколько иное соотношение испытуемых нефтепродуктов по степени их действия на этот параметр, нежели на капиллярную влагоемкость. В этом случае моторное масло оказывало меньший эффект, чем дизельное топливо и нефть (рис. 5).

После промывки образцов почвы, загрязненных испытуемыми нефтепродуктами (нефтью, дизельным топливом, моторным маслом), растворами полисорбата-80 происходило повышение их гигроскопической влажности. При этом при уровне нефтезагрязнений 50 мл/кг в условиях наших экспериментов промывкой растворами ПАВ удавалось достичь уровня гигроскопической влажности, соответствующего уровню влажности исходной (незагрязненной) почвы. При более высокой степени загрязнения (150 и 300 мл/кг) полного восстановления гигроскопической влажности не достигали, однако при промывке растворами, содержащими 10 г/л полисорбата-80, значения этого агрофизического параметра были очень близки к исходным. В качестве примера можно рассмотреть более подробно данные, представленные на рис. 6. Показатель гигроскопической влажности контрольного образца серой лесной почвы был равен 35,4%. После добавления в исходный образец почвы моторного масла в концентрации 50 мл/кг показатель становился равным 32,5%. После промывки полисорбатом-80 (1, 5 и 10 г/л) анализируемый показатель составлял 32,9, 34,8 и 35,2% соответственно (см. рис. 6, а).

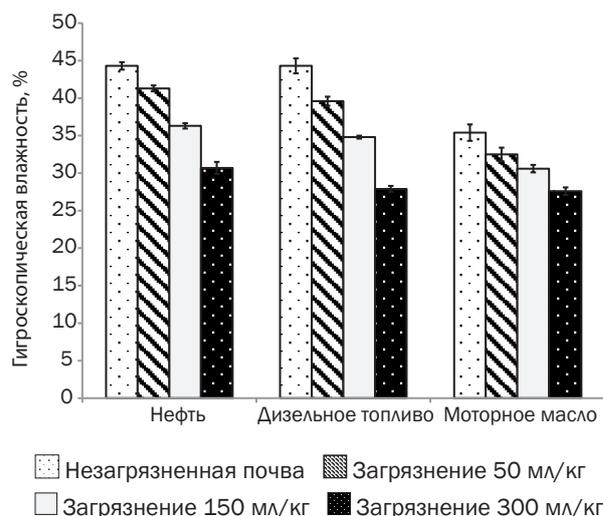


Рис. 5. Влияние дизельного топлива, нефти и моторного масла в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг на гигроскопическую влажность серой лесной почвы (время от момента загрязнения – 1 сутки)

Fig. 5. Effect of diesel fuel, petroleum and motor oil in concentrations of 50, 150 and 300 ml/kg on the hygroscopic moisture of gray forest soil (time from the moment of contamination – 1 day)

После приливания моторного масла (150 мл/кг) в исходный образец почвы показатель гигроскопической влажности составлял 30,6%. При промывке полисорбатом-80 (1, 5 и 10 г/л) данный показатель повысился и стал равен 31, 33,7 и 34,2% соответственно (см. рис. 6, б).

При добавлении моторного масла (300 мл/кг) в исходный образец почвы показатель гигроскопической влажности составлял 27,6%. Промывка полисорбатом-80 (1, 5 и 10 г/л) вызвала увеличение данного показателя до 28,2, 30,4 и 32,6% соответственно (см. рис. 6, с).

В аналогичных экспериментах с дизельным топливом (рис. 7) и нефтью (рис. 8) была получена тенденция, схожая с результатами экспериментов с моторным маслом (см. рис. 6).

Пожоие результаты получены и другими авторами. Под действием нефти и нефтепродуктов почва приобретает более гидрофобные свойства. При увеличении количества нефти и нефтепродуктов в почве ее гидро-

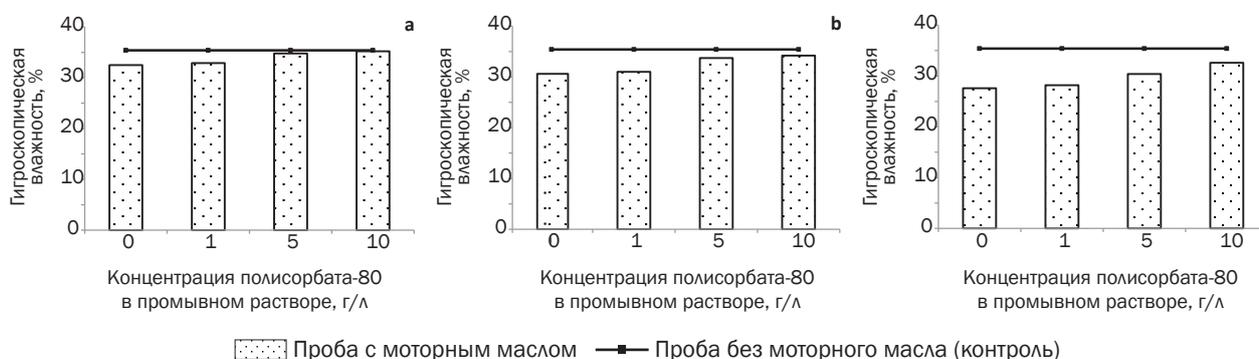


Рис. 6. Гигроскопическая влажность серой лесной почвы, загрязненной моторным маслом в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б), 300 мл/кг (с), после промывки полисорбатом-80

Fig. 6. Hygroscopic moisture content of gray forest soil contaminated with motor oil in concentrations of 50 ml/kg (а), 150 ml/kg (b), 300 ml/kg (c) after washing with polysorbate 80

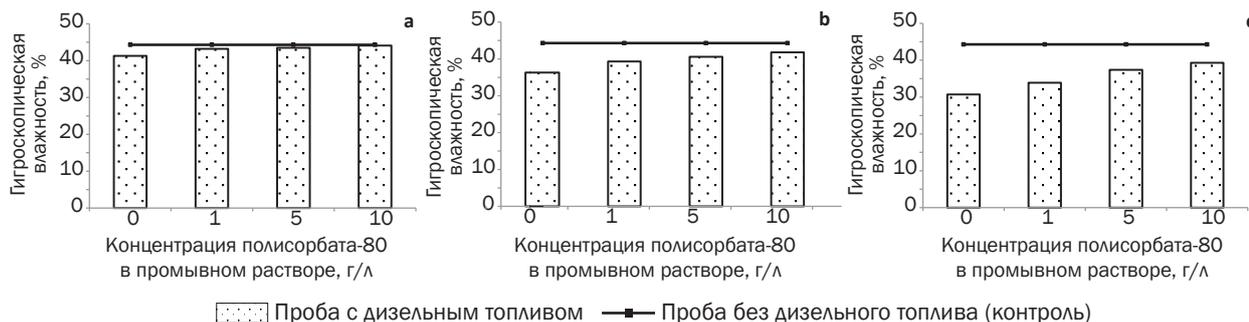


Рис. 7. Гигроскопическая влажность серой лесной почвы, загрязненной дизельным топливом в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б), 300 мл/кг (с), после промывки полисорбатом-80

Fig. 7. Hygroscopic moisture content of grey forest soil contaminated with diesel fuel in concentrations of 50 ml/kg (a), 150 ml/kg (b), 300 ml/kg (c) after washing with polysorbate 80

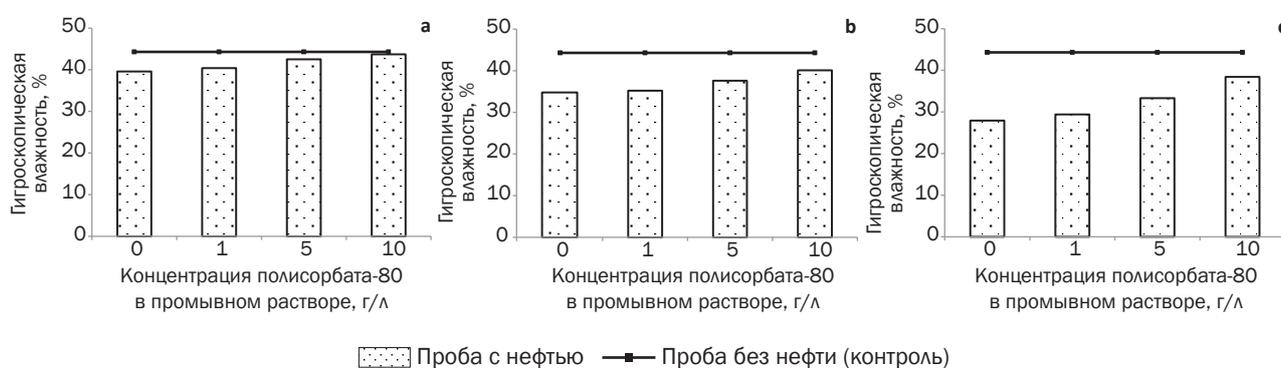


Рис. 8. Гигроскопическая влажность серой лесной почвы, загрязненной нефтью в концентрациях 50 мл/кг (а), 150 мл/кг (б), 300 мл/кг (с), после промывки полисорбатом-80

Fig. 8. Hygroscopic moisture content of gray forest soil contaminated with oil in concentrations of 50 ml/kg (a), 150 ml/kg (b), 300 ml/kg (c) after washing with polysorbate 80

фобность возрастала. Это снижало способность почвы впитывать влагу и проводить ее по почвенным капиллярам [25, 26].

После промывки почвы частично восстанавливали исходные характеристики [27–29]. ПАВ повышает смачиваемость почвы [30], поскольку гидрофобный хвост смачивающего агента химически связывается с гидрофобной поверхностью почвенных частиц, в то время как гидрофильная головка притягивает молекулы воды, тем самым позволяя им проникать в почву и таким образом увеличивая инфильтрацию [31].

В большинстве работ, описывающих промывку нефтезагрязненных почв при помощи растворов ПАВ, продемонстрирована количественная оценка остаточных или удаленных нефтепродуктов. В то же время реальная картина нефтяного загрязнения (как исходного, так и остаточного после ремедиационных мероприятий) иногда искажается вследствие погрешностей химического анализа, которые могут быть связаны со сложностью почвенной системы. Ее обуславливают разные физико-химический (гранулометрический, минеральный, химический) и биологический (видовой, популяционный) составы [32].

Учитывая все вышеперечисленное, на наш взгляд, для адекватной оценки эффективности реагентной обработки нефтезагрязненных почв необходимо опираться на результаты не только химического анализа, но и других

методов. Именно поэтому в данной работе нами были оценены агрофизические параметры почвы – капиллярная влагоемкость и гигроскопическая влажность. Они являются важнейшими характеристиками почвы, определяющими ее сельскохозяйственную ценность [23]. И именно они в первую очередь подвержены изменениям при действии таких гидрофобных загрязнителей, как нефть и ее производные. В связи с этим изменение этих параметров будет являться хорошим откликом на нефтяное загрязнение почвы и его удаление при помощи ПАВ, что и продемонстрировано в данной работе.

Фитотоксичность. Эффективность промывки нефтезагрязненной почвы растворами полисорбата-80 оценивали также по изменению фитотоксичности испытуемых почвенных образцов. Исследуемым параметром служил эффект торможения (в процентах) роста корней проростков кресс-салата *Lepidium sativum*.

Обработка почвенных проб, содержащих дизельное топливо (рис. 9), нефть (рис. 10) и машинное масло (рис. 11), растворами ПАВ приводила к незначительному снижению их токсичности. При этом полной детоксикации в условиях наших экспериментов не наблюдалось. Наибольший эффект оказывала промывка нефтезагрязненных почв растворами полисорбата-80 в концентрации 10 г/л, что соотносится с данными по капиллярной влагоемкости и гигроскопической влаж-

ности. Например, в почве, загрязненной дизельным топливом в концентрации 50 мл/кг, эффект торможения роста корней тест-растений (по сравнению с ростом в незагрязненной почве) составил $53,3 \pm 1,4\%$. В результате обработки такого почвенного образца раствором на основе 10 г/л полисорбата-80 эффект торможения снизился до $39,3 \pm 0,8\%$ (см. рис. 9). Таким образом, детоксикация оказалась незначительной и составила около 15% (достоверно при $P \geq 0,95$). Схожую тенденцию наблюдали при работе с почвами, загрязненными нефтью (см. рис. 10) и машинным маслом (см. рис. 11).

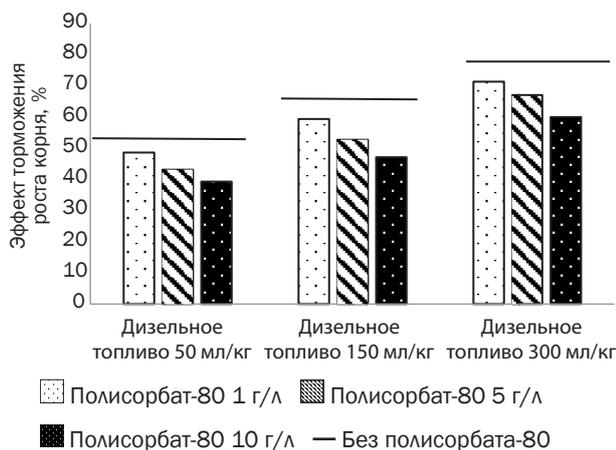


Рис. 9. Эффект торможения роста корней проростков семян кресс-салата *Lepidium sativum* в пробах серой лесной почвы, загрязненной дизельным топливом в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг, после промывки полисорбатом-80

Fig. 9. Inhibition effect of root growth of *Lepidium sativum* seedlings in grey forest soil samples contaminated with diesel fuel at concentrations of 50, 150 and 300 ml/kg after washing with polysorbate 80

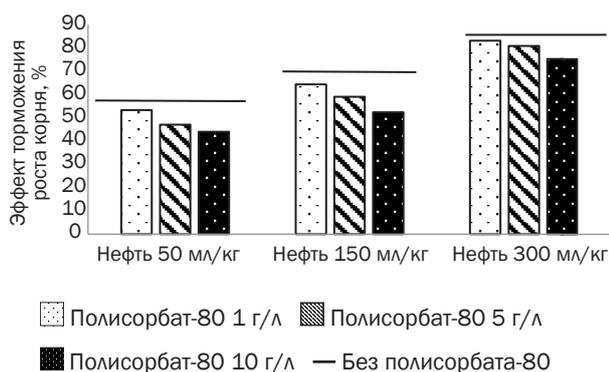


Рис. 10. Эффект торможения роста корней проростков семян кресс-салата *Lepidium sativum* в пробах серой лесной почвы, загрязненной нефтью в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг, после промывки полисорбатом-80

Fig. 10. Inhibition effect of root growth of *Lepidium sativum* seedlings in samples of grey forest soil contaminated with petroleum at concentrations of 50, 150 and 300 ml/kg after washing with polysorbate 80

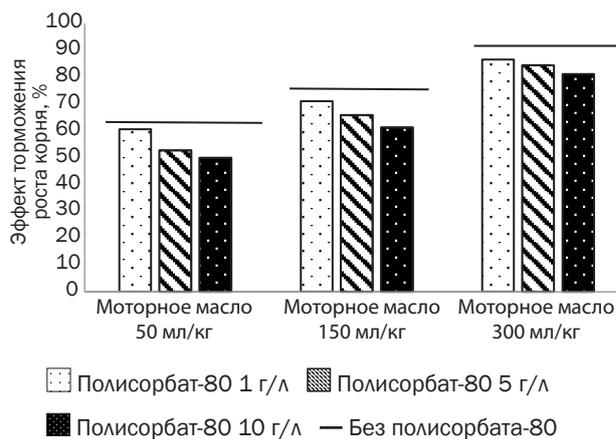


Рис. 11. Эффект торможения роста корней проростков семян кресс-салата *Lepidium sativum* в пробах серой лесной почвы, загрязненной моторным маслом в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг, после промывки полисорбатом-80

Fig. 11. Inhibition effect of root growth of *Lepidium sativum* seedlings in samples of grey forest soil contaminated with motor oil at concentrations of 50, 150 and 300 ml/kg after washing with polysorbate 80

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показатели капиллярной влагоемкости и гигроскопической влажности являются важнейшими почвенными характеристиками, отражающими степень нефтяного загрязнения почвы. Эксперименты показали, что после добавления в почву моторного масла, нефти и дизельного топлива в концентрациях 50, 150 и 300 мл/кг показатели капиллярной влагоемкости и гигроскопической влажности значительно снижались. При этом степень воздействия изученных нефтепродуктов на капиллярную влагоемкость почвы повышалась в ряду дизельное топливо < нефть < моторное масло. Действие указанных гидрофобных загрязнителей на гигроскопическую влажность характеризовалось несколько иным рядом: моторное масло < дизельное топливо < нефть.

Экспериментально продемонстрировано, что указанные почвенные характеристики также позволяют оценивать эффективность удаления нефтяного загрязнения в ходе реагентной промывки загрязненных почвенных образцов растворами ПАВ. В частности, с использованием этих агрофизических характеристик изучено влияние промывки почв, загрязненных тремя нефтепродуктами (дизельное топливо, моторное масло и нефть), растворами неионогенного ПАВ полисорбата-80. Для проведения очистки было использовано соотношение почвы, промывного раствора и воды 1:1:4 (по массе), а время обработки составило 60 мин. Эксперименты показали, что после промывки загрязненных почвенных образцов полисорбатом-80 изученные агрофизические параметры частично восстанавливались, однако оставались ниже, чем у исходных образцов почвы. Схожая тенденция выявлена и при оценке фитотоксичности исследуемых почвенных проб: после промывки нефтезагрязненных почвенных образцов растворами полисорбата-80 их фитотоксичность снижалась примерно на 15%.

При всем вышесказанном при уровне загрязнения почвы нефтепродуктами до 150 мл/кг наилучшими промывными свойствами обладали растворы, содер-

жащие 5 г/л полисорбата-80, а при уровне загрязнения 300 мл/кг рекомендуется повышать концентрацию исследуемого ПАВ до 10 г/л.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sakhaei Z., Riazi M. *In-situ* petroleum hydrocarbons contaminated soils remediation by polymer enhanced surfactant flushing: mechanistic investigation // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 161. P. 758–770. DOI: 10.1016/j.psep.2022.03.086.
2. Lovindeer R., Mynott S., Porobic J., Fulton E.A., Hook S.E., Pethybridge H., et al. Ecosystem-level impacts of oil spills: a review of available data with confidence metrics for application to ecosystem models // *Environmental Modeling & Assessment*. 2023. Vol. 28. P. 939–960. DOI: 10.1007/s10666-023-09905-1.
3. Ifediora N.H., Oti V.O., Adaji A. Changes in physico-chemical and heavy metal properties of soil treated with spent engine oil and poultry manure after 12 weeks of growing *Phyllanthus urinaria* // *BIU Journal of Basic and Applied Sciences*. 2023. Vol. 8, no. 1. P. 36–48.
4. Koshlaf E., Ball A.S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments // *AIMS Microbiology*. 2017. Vol. 3, no. 1. P. 25–49. DOI: 10.3934/microbiol.2017.1.25.
5. Ogbonna D.N. Application of biological methods in the remediation of oil polluted environment in Nigeria // *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*. 2018. Vol. 17, no. 4. P. 1–10. DOI: 10.9734/JABB/2018/41036.
6. Abu-Khasan M.S., Makarov Y.I. Analysis of soil contamination with oil and petroleum products // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021. Vol. 937. P. 022046. DOI: 10.1088/1755-1315/937/2/022046.
7. Mekonnen B.A., Aragaw T.A., Genet M.B. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: a review on principles, degradation mechanisms, and advancements // *Frontiers in Environmental Science*. 2024. Vol. 12. P. 1354422. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1354422.
8. Jabbar N.M., Alardhi S.M., Mohammed A.K., Salih I.K., Albayati T.M. Challenges in the implementation of bioremediation processes in petroleum-contaminated soils: a review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2022. Vol. 18. P. 100694. DOI: 10.1016/j.enmm.2022.100694.
9. Ossai I.Ch., Ahmed A., Hassan A., Hamid F.Sh. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. P. 100526. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100526.
10. Weng M.-C., Lin C.-L., Lee C.-H. Effect of heat-treatment remediation on the mechanical behavior of oil-contaminated soil // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10, no. 9. P. 3174. DOI: 10.3390/app10093174.
11. Mambwe M., Kalebaila K.K., Johnson T. Remediation technologies for oil contaminated soil // *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2021. Vol. 7, no. 3. P. 419–438. DOI: 10.22034/gjesm.2021.3.07.
12. Топчий И.А., Стом Д.И., Доница К.Ю., Алферов С.В., Нечаева И.А., Купчинский А.Б. [и др.]. Использование поверхностно-активных веществ в биодеградации гидрофобных соединений: обзор // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. N 4. С. 521–537. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-521-537. EDN: GCGFRC.
13. Tiwari M., Tripathy D.B. Soil contaminants and their removal through surfactant-enhanced soil remediation: a comprehensive review // *Sustainability*. 2023. Vol. 15, no. 17. P. 13161. DOI: 10.3390/su151713161.
14. Caetano G., de Matos Machado R., Neiva Correia M.J., Marrucho I.M. Remediation of soils contaminated with total petroleum hydrocarbons through soil washing with surfactant solutions // *Environmental Technology*. 2023. Vol. 45, no. 15. P. 2969–2982. DOI: 10.1080/09593330.2023.2198733.
15. Dos Santos A.V., Simonelli G., dos Santos, L.C.L. Review of the application of surfactants in microemulsion systems for remediation of petroleum contaminated soil and sediments // *Environmental Science and Pollution Research*. 2023. Vol. 30. P. 32168–32183. DOI: 10.1007/s11356-023-25622-4.
16. Mustapha D.S., Bawa-Allah K.A. Differential toxicities of anionic and nonionic surfactants in fish // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27. P. 16754–16762. DOI: 10.1007/s11356-020-08212-6.
17. Nunes R.F., Teixeira A.C.S.C. An overview on surfactants as pollutants of concern: occurrence, impacts and persulfate-based remediation technologies // *Chemosphere*. 2022. Vol. 300. P. 134507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134507.
18. Stom D.I., Dolgikh M.M., Titov I.N., Dambaeva G.V., Zhdanova G.O., Stom A.D., et al. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on soil oligochaetes *Eisenia fetida andrey* (Bouche, 1972) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2024. N 3. С. 133–140. DOI: 10.25750/1995-4301-2024-3-133-140. EDN: KHZQEV.
19. Donina K.Yu., Saksonov M.N., Kupchinsky A.B., Cherkasov D.V., Stom D.I. The effect of surfactants on the release of ions from the shoots of *Elodea canadensis* // *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2817. P. 020045. DOI: 10.1063/5.0148419.
20. Крапивная М.В., Домрачева В.А., Стом Д.И. Влияние поверхностно-активных веществ (додецилсульфата натрия, цетилтриметиламмония бромида) на проницаемость клеточных мембран корнеплодов красной столовой свеклы *Beta vulgaris* L. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13. N 1. С. 50–56. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-1-50-56. EDN: VCBMUZ.
21. Sutormin O.S., Kolosova E.M., Torgashina I.G., Kratasyuk V.A., Kudryasheva N.S., Kinstler J.S., et al. Toxicity of different types of surfactants via cellular and enzymatic assay systems // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24, no. 1. P. 515. DOI: 10.3390/ijms24010515.
22. Yu B., Chiang P.-T. Effect of hydrophobic/hydrophilic groups of surfactants on wax deposition studied by model waxy oil system // *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. Woodlands, 2023. DOI: 10.2118/213821-MS.
23. Javed A., Ali E., Afzal Kh.B., Osman A., Riaz S. Soil fertility: factors affecting soil fertility, and biodiversity responsible for soil fertility // *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*. 2022. Vol. 12. P. 21–33. DOI: 10.26502/ijpaes.202129.

24. Качинский Н.А. Физика почвы. М.: Высшая школа, 1965. 323 с. EDN: YWWBIL.

25. Hewelke E., Gozdowski D. Hydrophysical properties of sandy clay contaminated by petroleum hydrocarbon // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27. P. 9697–9706. DOI: 10.1007/s11356-020-07627-5.

26. Gordon G., Stavi I., Shavit U., Rosenzweig R. Oil spill effects on soil hydrophobicity and related properties in a hyper-arid region // *Geoderma*. 2018. Vol. 312. P. 114–120. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.10.008.

27. Bolan Sh., Padhye L.P., Mulligan C.N., Alonso E.R., Saint-Fort R., Jasemizad T., et al. Surfactant-enhanced mobilization of persistent organic pollutants: Potential for soil and sediment remediation and unintended consequences // *Journal of Hazardous Materials*. 2023. Vol. 443. Part A. P. 130189. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130189.

28. Liu J.-W., Wei K.-H., Xu S.-W., Cui J., Ma J., Xiao X.-L., et al. Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: a review // *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 756. P. 144142. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144142.

1. Sakhaei Z., Riazi M. *In-situ* petroleum hydrocarbons contaminated soils remediation by polymer enhanced surfactant flushing: mechanistic investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022;161:758-770. DOI: 10.1016/j.psep.2022.03.086.

2. Lovindeer R., Mynott S., Porobic J., Fulton E.A., Hook S.E., Pethybridge H., et al. Ecosystem-level impacts of oil spills: a review of available data with confidence metrics for application to ecosystem models. *Environmental Modeling & Assessment*. 2023;28:939-960. DOI: 10.1007/s10666-023-09905-1.

3. Ifediora N.H., Oti V.O., Adaji A. Changes in physico-chemical and heavy metal properties of soil treated with spent engine oil and poultry manure after 12 weeks of growing *Phyllanthus urinaria*. *BIU Journal of Basic and Applied Sciences*. 2023;8(1):36-48.

4. Koshlaf E., Ball A.S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. *AIMS Microbiology*. 2017;3(1):25-49. DOI: 10.3934/microbiol.2017.1.25.

5. Ogbonna D.N. Application of biological methods in the remediation of oil polluted environment in Nigeria. *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*. 2018;17(4):1-10. DOI: 10.9734/JABB/2018/41036.

6. Abu-Khasan M.S., Makarov Y.I. Analysis of soil contamination with oil and petroleum products. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021;937:022046. DOI: 10.1088/1755-1315/937/2/022046.

7. Mekonnen B.A., Aragaw T.A., Genet M.B. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: a review on principles, degradation mechanisms, and advancements. *Frontiers in Environmental Science*. 2024;12:1354422. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1354422.

8. Jabbar N.M., Alardhi S.M., Mohammed A.K., Salih I.K., Albayati T.M. Challenges in the implementation of bioremediation processes in petroleum-contaminated soils: a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2022;18:100694. DOI: 10.1016/j.enmm.2022.100694.

9. Ossai I.Ch., Ahmed A., Hassan A., Hamid F.Sh. Remediation of soil and water contaminated with petroleum

29. Srivastava V., Puri M., Srivastava T., Nidheesh P.V., Kumar M.S. Integrated soil washing and bioreactor systems for the treatment of hexachlorocyclohexane contaminated soil: a review on enhanced degradation mechanisms, and factors affecting soil washing and bioreactor performances // *Environmental Research*. 2022. Vol. 208. P. 112752. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112752.

30. Lowe M.-A., McGrath G., Mathes F., Leopold M. Evaluation of surfactant effectiveness on water repellent soils using electrical resistivity tomography // *Agricultural Water Management*. 2017. Vol. 181. P. 56–65. DOI: 10.1016/j.agwat.2016.11.013.

31. Ogunmokun F.A., Liu Zh., Wallach R. The influence of surfactant-application method on the effectiveness of water-repellent soil remediation // *Geoderma*. 2020. Vol. 362. P. 114081. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114081.

32. Turov Y.P., Guznyaeva M.Y., Lazarev D.A., Petrova Yu Yu., Zhdanova G.O., Stom D.I. Study of sorption and removal of oil hydrocarbons in soil samples // *Eurasian Soil Science*. 2022. Vol. 55. P. 830–839. DOI: 10.1134/S1064229322060151.

REFERENCES

hydrocarbon: a review. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;17:100526. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100526.

10. Weng M.-C., Lin C.-L., Lee C.-H. Effect of heat-treatment remediation on the mechanical behavior of oil-contaminated soil. *Applied Sciences*. 2020;10(9):3174. DOI: 10.3390/app10093174.

11. Mambwe M., Kalebaila K.K., Johnson T. Remediation technologies for oil contaminated soil. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2021;7(3):419-438. DOI: 10.22034/gjesm.2021.3.07.

12. Topchiy I.A., Stom D.I., Donina K.Yu., Alferov S.V., Nechaeva I.A., Kupchinsky A.B., et al. Use of surfactants in biodegradation of hydrophobic compounds: a review. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):521-537. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-521-537. EDN: GCGFRC.

13. Tiwari M., Tripathy D.B. Soil contaminants and their removal through surfactant-enhanced soil remediation: a comprehensive review. *Sustainability*. 2023;15(17):13161. DOI: 10.3390/su151713161.

14. Caetano G., de Matos Machado R., Neiva Correia M.J., Marrucho I.M. Remediation of soils contaminated with total petroleum hydrocarbons through soil washing with surfactant solutions. *Environmental Technology*. 2023;45(15):2969-2982. DOI: 10.1080/09593330.2023.2198733.

15. Dos Santos A.V., Simonelli G., dos Santos, L.C.L. Review of the application of surfactants in microemulsion systems for remediation of petroleum contaminated soil and sediments. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30:32168-32183. DOI: 10.1007/s11356-023-25622-4.

16. Mustapha D.S., Bawa-Allah K.A. Differential toxicities of anionic and nonionic surfactants in fish. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:16754-16762. DOI: 10.1007/s11356-020-08212-6.

17. Nunes R.F., Teixeira A.C.S.C. An overview on surfactants as pollutants of concern: occurrence, impacts and persulfate-based remediation technologies. *Chemosphere*. 2022;300:134507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134507.

- 18.** Stom D.I., Dolgikh M.M., Titov I.N., Dambaeva G.V., Zhdanova G.O., Stom A.D., et al. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on soil oligochaetes *Eisenia fetida andrey* (Bouche, 1972). *Theoretical and Applied Ecology*. 2024;3:133-140. (In Russian). DOI: 10.25750/1995-4301-2024-3-133-140. EDN: KHZQEV.
- 19.** Donina K.Yu., Saksonov M.N., Kupchinsky A.B., Cherkasov D.V., Stom D.I. The effect of surfactants on the release of ions from the shoots of *Elodea Canadensis*. *AIP Conference Proceedings*. 2023;2817:020045. DOI: 10.1063/5.0148419.
- 20.** Krapivnaya M.V., Domracheva V.A., Stom D.I. Effect of surfactants (sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium bromide) on cell membrane permeability of red beet roots *Beta vulgaris* L. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):50-56. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-1-50-56. EDN: BCBMUZ.
- 21.** Sutormin O.S., Kolosova E.M., Torgashina I.G., Kratasyuk V.A., Kudryasheva N.S., Kinstler J.S., et al. Toxicity of different types of surfactants via cellular and enzymatic assay systems. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(1):515. DOI: 10.3390/ijms24010515.
- 22.** Yu B., Chiang P.-T. Effect of hydrophobic/hydrophilic groups of surfactants on wax deposition studied by model waxy oil system. In: *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. Woodlands; 2023. DOI: 10.2118/213821-MS.
- 23.** Javed A., Ali E., Afzal Kh.B., Osman A., Riaz S. Soil fertility: factors affecting soil fertility, and biodiversity responsible for soil fertility. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*. 2022;12:21-33. DOI: 10.26502/ijpaes.202129.
- 24.** Kachinsky N.A. *Soil physics*. Moscow: Vysshaya shkola; 1965, 323 p. (In Russian). EDN: YWWBIL.
- 25.** Hewelke E., Gozdowski D. Hydrophysical properties of sandy clay contaminated by petroleum hydrocarbon. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:9697-9706. DOI: 10.1007/s11356-020-07627-5.
- 26.** Gordon G., Stavi I., Shavit U., Rosenzweig R. Oil spill effects on soil hydrophobicity and related properties in a hyper-arid region. *Geoderma*. 2018;312:114-120. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.10.008.
- 27.** Bolan Sh., Padhye L.P., Mulligan C.N., Alonso E.R., Saint-Fort R., Jasemizad T., et al. Surfactant-enhanced mobilization of persistent organic pollutants: Potential for soil and sediment remediation and unintended consequences. *Journal of Hazardous Materials*. 2023;443:130189. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130189.
- 28.** Liu J.-W., Wei K.-H., Xu S.-W., Cui J., Ma J., Xiao X.-L., et al. Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: a review. *Science of The Total Environment*. 2021;756:144142. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144142.
- 29.** Srivastava V., Puri M., Srivastava T., Nidheesh P.V., Kumar M.S. Integrated soil washing and bioreactor systems for the treatment of hexachlorocyclohexane contaminated soil: a review on enhanced degradation mechanisms, and factors affecting soil washing and bioreactor performances. *Environmental Research*. 2022;208:112752. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112752.
- 30.** Lowe M.-A., McGrath G., Mathes F., Leopold M. Evaluation of surfactant effectiveness on water repellent soils using electrical resistivity tomography. *Agricultural Water Management*. 2017;181:56-65. DOI: 10.1016/j.agwat.2016.11.013.
- 31.** Ogunmokun F.A., Liu Zh., Wallach R. The influence of surfactant-application method on the effectiveness of water-repellent soil remediation. *Geoderma*. 2020;362:114081. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114081.
- 32.** Turov Y.P., Guznyaeva M.Y., Lazarev D.A., Petrova Yu Yu., Zhdanova G.O., Stom D.I. Study of sorption and removal of oil hydrocarbons in soil samples. *Eurasian Soil Science*. 2022;55:830-839. DOI: 10.1134/S1064229322060151.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рюмин Максим Борисович,

аспирант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
maksim.ryumin@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0006-4762-4613>

Лопатовская Ольга Геннадьевна,

д.б.н., профессор, заведующий кафедрой,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
lopatovs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5570-545X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maxim B. Ryumin,

Postgraduate Student,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
maksim.ryumin@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0006-4762-4613>

Olga G. Lopatovskaya,

Dr. Sci. (Biology), Professor,
Head of the Department,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
lopatovs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5570-545X>

Стом Дэвард Иосифович,

д.б.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Байкальский музей СО РАН,
664520, п. Листвянка, ул. Академическая, 1,
Российская Федерация,
профессор,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
ведущий научный сотрудник,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
✉ stomd@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9496-2961>

Чеснокова Александра Николаевна,

к.х.н., доцент,
доцент, заведующий лабораториями,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
chesnokova@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0326-7224>

Сутормин Олег Сергеевич,

к.б.н., заведующий кафедрой,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
sutormin_os@surgu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9474-0568>

Купчинский Александр Борисович,

к.б.н., директор,
Байкальский музей СО РАН,
664520, п. Листвянка, ул. Академическая, 1,
Российская Федерация,
albor67@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-8884-8636>

Алферов Сергей Валерьевич,

к.х.н., доцент, заведующий лабораторией,
Тульский государственный университет,
300012, г. Тула, ул. Фридриха Энгельса, 157,
Российская Федерация,
s.v.alferov@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5217-7815>

Devard I. Stom,

Dr. Sci. (Biology), Professor,
Chief Researcher,
Baikal Museum SB RAS,
1, Academicheskaya St., Listvyanka, 664520,
Russian Federation,
Professor,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
Professor,
Irkutsk National Research Technical University
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
Leading Researcher,
Surgut State University,
1, Lenin Ave., Surgut, 628412,
Russian Federation,
✉ stomd@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9496-2961>

Alexandra N. Chesnokova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Associate Professor, Head of Laboratories,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
chesnokova@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0326-7224>

Oleg S. Sutormin,

Cand. Sci. (Biology), Head of the Department,
Surgut State University,
1, Lenin Ave., Surgut, 628412,
Russian Federation,
sutormin_os@surgu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9474-0568>

Alexander B. Kupchinsky,

Cand. Sci. (Biology), Director,
Baikal Museum SB RAS,
1, Academicheskaya St., Listvyanka, 664520,
Russian Federation,
albor67@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-8884-8636>

Sergey V. Alferov,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Laboratory,
Tula State University;
157, Friedrich Engels St., Tula, 300012,
Russian Federation,
s.v.alferov@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5217-7815>

Петрова Юлия Юрьевна,
к.х.н., доцент, директор Института
естественных и технических наук,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, пр. Ленина, 1,
Российская Федерация,
petrova_juju@surgu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3702-2249>

Есимситова Зура Беркутовна,
к.б.н.,
доцент,
Казахский национальный
университет им. аль-Фараби,
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71,
Республика Казахстан,
главный научный сотрудник,
Научный производственно-технический
центр «Жалын»,
050014, г. Алматы, ул. Павлодарская, 11,
Республика Казахстан,
zura1958@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4735-2033>

Федина Вероника Вячеславовна,
ассистент, младший научный сотрудник,
Тульский государственный университет,
300012, г. Тула, ул. Фридриха Энгельса, 157,
Российская Федерация,
agapovaweronica@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5831-123X>

Артеменко Юлия Владимировна,
аспирант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
juliapixell@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0008-4228-778X>

Вклад авторов

М.Б. Рюмин – проведение исследования,
написание черновика рукописи.
О.Г. Лопатовская – научное руководство,
разработка методологии,
редактирование рукописи.
Д.И. Стом – научное руководство,
курирование данных.
А.Н. Чеснокова – разработка концепции,
написание черновика рукописи,
редактирование рукописи.
О.С. Сутормин – валидация результатов.
А.Б. Купчинский – формальный анализ,
предоставление ресурсов.
С.В. Алферов – получение финансирования;
административное руководство
исследовательским проектом.
Ю.Ю. Петрова – написание черновика рукописи,
редактирование рукописи.
З.Б. Есимситова – написание черновика
рукописи, редактирование рукописи.
В.В. Федина – проведение исследования.
Ю.В. Артеменко – проведение исследования.

Yulia 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>

Zura B. Yessimsitova,
Cand. Sci. (Biology),
Associate Professor,
Al-Farabi Kazakh National University,
71, al-Farabi Ave., Almaty, 050040,
Republic of Kazakhstan,
Chief Researcher,
Scientific Production-Technical Center “Jalyn”,
11, Pavlodarskaya St., Almaty, 050014,
Republic of Kazakhstan,
zura1958@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4735-2033>

Veronika V. Fedina,
Assistant, Junior Researcher,
Tula State University;
157, Friedrich Engels St., Tula, 300012,
Russian Federation,
agapovaweronica@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5831-123X>

Yulia V. Artemenko,
Postgraduate Student,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
juliapixell@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0008-4228-778X>

Contribution of the authors

Maksim B. Ryumin – investigation,
writing – original draft.
Olga G. Lopatovskaya – supervision,
methodology, writing – editing.
Devard I. Stom – supervision, data curation.
Alexandra N. Chesnokova – conceptualization,
writing – original draft, writing – editing.
Oleg S. Sutormin – validation.
Aleksander B. Kupchinsky – formal analysis,
resources.
Sergey V. Alferov – funding acquisition,
project administration.
Yuliya Yu. Petrova – writing – original draft,
writing – editing.
Zura B. Yesimsitova – writing – original draft,
writing – editing.
Veronika V. Fedina V.V. – investigation.
Yuliya V. Artemenko – investigation.

Конфликт интересов

А.Н. Чеснокова является членом редакционной коллегии журнала «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» с 2018 года, но не имеет отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах авторы не заявляли.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 13.08.2024.
Одобрена после рецензирования 20.01.2025.
Принята к публикации 28.02.2025.

Conflict of interest

Alexandra N. Chesnokova has been a member of the Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology Journal Editorial Board since 2018, but she was not involved in making decision about accepting the present article for publication. The article was subjected the Journal's review procedure. The authors did not report any other conflicts of interest.

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

Information about the article

The article was submitted 13.08.2024.
Approved after reviewing 20.01.2025.
Accepted for publication 28.02.2025.



Фотоактивация окислительной деструкции и минерализации цефтриаксона излучением эксилампы

М.Р. Сизых✉, А.А. Батоева, Д.Г. Асеев

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

Аннотация. Среди устойчивых к биологической деструкции органических соединений особое место занимают антибиотики, так как возрастающий с каждым годом объем их потребления привел к тому, что их обнаруживают практически во всех компонентах водных экосистем. При использовании усовершенствованных окислительных процессов удается достичь конверсии не только целевых соединений, но и промежуточных продуктов их реакций, которые нередко являются более токсичными. Пристальное внимание уделяется использованию в качестве прекурсоров активных форм кислорода персульфатов, активированных комбинированными методами, включающими ультрафиолетовое излучение. Среди современных безртутных источников выделяют KrCl-эксилампы с квазимонохроматическим излучением. В настоящей работе впервые исследованы кинетические закономерности окисления β -лактамного антибиотика цефтриаксона и минерализации общего органического углерода персульфатом при воздействии УФ-С-излучения KrCl-эксилампы. Дана сравнительная оценка различных окислительных систем. Установлено, что эффективность деструкции целевого соединения возрастает в ряду $\{S_2O_8^{2-}\} \ll \{УФ\} < \{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} < \{УФ/S_2O_8^{2-}\} < \{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$. Минерализация общего органического углерода достигается только в окислительных системах $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{УФ/S_2O_8^{2-}\}$. Оптимальные условия для полной конверсии цефтриаксона и глубокой минерализации общего органического углерода (43–60%) в системе $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуются при мольном соотношении $[S_2O_8^{2-}]:[Fe^{2+}] = 10$. Доказано, что в процессе деструкции цефтриаксона и минерализации общего органического углерода принимают участие как сульфатные анион-радикалы, так и гидроксильные радикалы. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования УФ-С-излучения KrCl-эксилампы в комбинированной окислительной системе $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ для эффективной деструкции β -лактамных антибиотиков.

Ключевые слова: усовершенствованные окислительные процессы, персульфат, фотоактивация, цефтриаксон, активные формы кислорода, эксилампа

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ, Россия).

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект FWSU-2021-0006).

Для цитирования: Сизых М.Р., Батоева А.А., Асеев Д.Г. Фотоактивация окислительной деструкции и минерализации цефтриаксона излучением эксилампы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 82–91. DOI: 10.21285/achb.961. EDN: VOJAIV.

Photoactivation of oxidative degradation and mineralization of ceftriaxone with excilamp radiation

Marina R. Sizykh✉, Agniya A. Batoeva, Denis G. Aseev

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

Abstract. Among organic compounds resistant to biodegradation, antibiotics are of particular interest because their constantly increasing consumption has resulted in their presence in almost all components of aquatic ecosystems. With the use of advanced oxidation processes, it is possible to achieve conversion not only of target compounds but also of their reaction intermediates, which are often more toxic. Close attention is paid to the use of persulfates as precursors of reactive oxygen species, which are activated via combined methods involving ultraviolet radiation. Modern mercury-free sources include KrCl excilamps emitting quasi-monochromatic radiation. This study is the first to examine the kinetics of oxidation of a β -lactam antibiotic (ceftriaxone) and mineralization of total organic carbon by persulfate under the UVC radiation of a KrCl excilamp. Different oxidative systems were comparatively evaluated. The efficiency of target compound degradation was found to increase in the series $\{S_2O_8^{2-}\} \ll \{UV\} < \{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} < \{UV/S_2O_8^{2-}\} < \{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$. The total organic carbon was mineralized only in the oxidative systems $\{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{UV/S_2O_8^{2-}\}$. The optimal conditions for complete conversion of ceftriaxone and deep mineralization of total organic carbon (43–60%) in the $\{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ system were achieved at a molar ratio of $[S_2O_8^{2-}]:[Fe^{2+}] = 10$. Both sulfate radical anions and hydroxyl radicals were shown to participate in ceftriaxone degradation and mineralization of total organic carbon. The obtained results indicate the viability of using the UVC radiation of a KrCl excilamp in the combined oxidative system $\{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ for effective degradation of β -lactam antibiotics.

Keywords: advanced oxidation processes, persulfate, photoactivation, ceftriaxone, reactive oxygen species, excilamp

Acknowledgements. The equipment of the Center for Collective Use of the Center for Collective Use of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (Ulan-Ude, Russia) was used for this work.

Funding. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. FWSU-2021-0006).

For citation: Sizykh M.R., Batoeva A.A., Aseev D.G. Photoactivation of oxidative degradation and mineralization of ceftriaxone with excilamp radiation. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):82-91. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.961. EDN: BOJAIV.

ВВЕДЕНИЕ

В области разработки технологий для минимизации поступления труднорастворимых и устойчивых к биологической деструкции органических соединений большой интерес у исследователей вызывают усовершенствованные окислительные процессы (англ.: advanced oxidation processes), основанные на использовании генерируемых *in situ* высокорекреационноспособных активных форм кислорода. При их применении удается достичь высокой конверсии не только целевого соединения, но и промежуточных продуктов реакций, которые нередко являются более токсичными и устойчивыми. Интегральным показателем, широко используемым для оценки эффективности усовершенствованных окислительных процессов и свидетельствующим о глубоком окислении интермедиатов и, следовательно, о повышении биоразлагаемости продуктов реакции, является эффективность минерализации – снижение концентрации общего органического углерода в растворе [1–6].

Основными активными формами кислорода в усовершенствованных окислительных процессах являются

гидроксильные радикалы, характеризующиеся высокой окислительной способностью ($E_0 = 2,72$ В), низкой селективностью и малым временем существования в растворе (20 нс) [1]. При этом они способны окислить большинство целевых соединений через реакции гидроксилирования и дегидрирования [1, 7]. Особое внимание уделяется изучению возможности использования в усовершенствованных окислительных процессах сульфатных анион-радикалов – $SO_4^{\cdot-}$ [8–11], так как они сочетают в себе высокую окислительную способность ($E_0 = 2,44$ В), селективность по отношению к органическим молекулам с электронодонорными заместителями ($-NH_2$, $-OH$, $-OR$) и большее время существования в растворе (40 мкс) [1, 12]. Источниками формирования сульфатных анион-радикалов в растворе являются персульфаты – пероксидисульфаты и пероксомоносульфаты, которые подвергают химическому или физическому воздействию.

Для химической активации персульфатов наиболее широко используют ионы переходных металлов, среди которых предпочтение отдается Fe^{2+} , так как его соединения широко распространены в природе и менее токсичны. При этом образование сульфатных анион-ра-

дикалов происходит в результате окислительно-восстановительной реакции:



При активации персульфатов физическим воздействием широко используют ультрафиолетовое (УФ) излучение ($\lambda < 280$ нм) [13]. При этом образование сульфатных анион-радикалов происходит в результате гомолитического разрыва ковалентной связи «кислород – кислород»:



В большинстве публикаций источниками УФ-излучения являются ртутные лампы ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм), которые нашли практическое применение в процессах обеззараживания питьевых и очищенных сточных вод. В то же время, учитывая сложности в их хранении и утилизации и общемировую тенденцию к сокращению ртутного загрязнения, все большее внимание исследователей привлекают альтернативные источники УФ-излучения, в частности эксимерные лампы (эксилампы) [14–17]. Мировой интерес к изучению возможности их применения в процессах водоочистки и водоподготовки в последние годы возрос [18–22]. При этом особо выделяют KrCl-эксилампы с квазимонохроматическим излучением ($\lambda = 222$ нм), отмечая их особый потенциал в усовершенствованных окислительных процессах. В частности, установлено, что выход гидроксильных радикалов при облучении дистиллированной воды, содержащей пероксид водорода, при использовании KrCl-эксилампы в 9,4 раза выше, чем при использовании ртутной лампы низкого давления ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм) [22]. Ранее нами была экспериментально подтверждена возможность эффективного использования KrCl-эксилампы (222 нм) для активации персульфата в процессах окислительной деструкции азокрасителей. Установлено, что лишь при комбинированной активации персульфата УФ-излучением и ионами Fe^{2+} происходит не только полное окисление красителя, но и глубокая минерализация органического углерода в водном растворе (77%) [23]. Учитывая, что эффективность применения усовершенствованных окислительных процессов во многом определяется химическими свойствами обезвреживаемых соединений, дальнейшее изучение возможности использования эксиламп для деструкции биорезистентных органических соединений других химических классов представляет теоретический и практический научный интерес.

Среди устойчивых к биологической деструкции органических соединений особое место занимают антибиотики, так как возрастающий с каждым годом объем их потребления привел к тому, что их обнаруживают практически во всех компонентах водных экосистем. Не обладая острой токсичностью при малых концентрациях, антибиотики способствуют развитию резистентности у бактерий, что, по мнению Всемирной организации здравоохранения, является угрозой для человечества¹ [1, 24, 25].

К источникам поступления антибиотиков в водные экосистемы относятся недостаточно очищенные стоки городских станций водоочистки, так как традиционные методы биологической очистки сточных вод малоэффективны для их удаления. В связи с этим возникает

острая необходимость в разработке новых методов, позволяющих удалить антибиотики из стоков. Наиболее перспективными в этом отношении являются усовершенствованные окислительные процессы.

Цель проведенного исследования заключалась в изучении кинетических закономерностей окисления β -лактамных антибиотиков (на примере цефтриаксона) и минерализации общего органического углерода персульфатом при воздействии УФ-С-излучения KrCl-эксилампы в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах цефтриаксона ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}$ 598 г/моль, «Биосинтез», Россия) с концентрацией 33 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде (рН $5,7 \pm 0,2$). В экспериментах использовали: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,5\%$, Scharlab S.L., Испания), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, метиловый и трет-бутиловый спирты (99%, «Химреактивснаб», Россия).

Эксперименты проводили в проточном трубчатом фото-реакторе с термостатированием (23 ± 1 °С), оснащенном источником монохроматического УФ-излучения – KrCl-эксилампой барьерного разряда, излучающей в узкой спектральной полосе с максимумом 222 нм (KrCl_BD_P model, «Эксилампы», г. Томск). Интенсивность поглощенного излучения KrCl-эксилампы, определенная методом химической актинометрии с атразином [26], составила $0,74$ мВт/см².

Изменение концентрации цефтриаксона в растворе контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax SB-C18 $4,6 \times 150$ мм). Объем пробы составлял 70 мкл, температура колонки – 35 °С, элюентом являлась смесь ацетонитрила и 0,1%-го раствора фосфорной кислоты (30:70). Скорость потока равнялась 0,3 мл/мин.

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению содержания общего органического углерода, определяемого на приборе Shimadzu TOC-L CSN (Shimadzu, Япония, предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия.

Кинетику окисления изучали по убыли концентрации цефтриаксона и концентрации общего органического углерода в ходе реакции.

В условиях наших экспериментов, приняв, что радикалы генерируются в избытке и их концентрация постоянна во времени, кинетические зависимости минерализации общего органического углерода в рассматриваемых системах можно представить уравнением реакции псевдопервого порядка:

$$k' \times \tau = -\ln(C(\text{OOU}_t)/C(\text{OOU}_0)),$$

где k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка; τ – время экспозиции, мин; $C(\text{OOU}_0)$ и $C(\text{OOU}_t)$ – исходная и в момент времени τ , мин, концентрация общего органического углерода соответственно.

Эффективность процесса окисления ξ , %, оценивали по изменению концентрации цефтриаксона (конверсии) и минерализации общего органического углерода в

¹ Antimicrobial resistance (21 November 2023) // World Health Organization. Режим доступа: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance> (дата обращения: 17.02.2025).

обрабатываемом растворе по формуле

$$\Theta = (1 - C_t/C_0) \times 100,$$

где C_0 и C_t – исходная и в момент времени t , мин, концентрация цефтриаксона или общего органического углерода соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цефтриаксон – цефалоспориновый антибиотик третьего поколения, часто используемый для лечения бактериальных инфекций. Молекула цефалоспорины содержит ядро – 7-аминоцефалоспориновую кислоту, состоящую из β -лактамного кольца из четырех элементов, слитого с шестичленным дигидротиазининовым кольцом, а также две боковые цепи.

Коэффициент молярной экстинкции цефтриаксона при 222 нм достаточно высок ($\epsilon_{222\text{нм}} = 19201 \pm 537 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), поэтому он не устойчив к УФ-С-излучению КrCl-эксилампы (рис. 1). После 60 мин экспозиции концентрация цефтриаксона в растворе снизилась на 78%, однако минерализация общего органического углерода не наблюдалась (таблица).

Цефтриаксон практически не взаимодействует с персульфатом. При $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mM}$ через 60 мин концентрация цефтриаксона в растворе не изменилась (рис. 2). При облучении эксилампой персульфат ($\epsilon_{222\text{нм}} = 146 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [21]) активируется с образованием сульфатных анион-радикалов, в результате при 60 мин экспозиции цефтриаксон в растворе не обнаружен, а минерализация общего органического углерода составила 32% (см. рис. 2, таблицу).

Дополнительное введение в раствор Fe^{2+} приводит к существенному ускорению окислительного процесса, цефтриаксон не обнаруживается уже после 5 мин экспозиции. Минерализация в данном случае достигла 43%, а скорость минерализации общего органического углерода возросла в 1,5 раза (см. рис. 2, таблицу).

В «темновых» условиях без фотовоздействия, несмотря на высокую начальную скорость ($W_0 = 5,5 \text{ мкМ/мин}$), через 5 мин реакция практически остановилась. Мине-

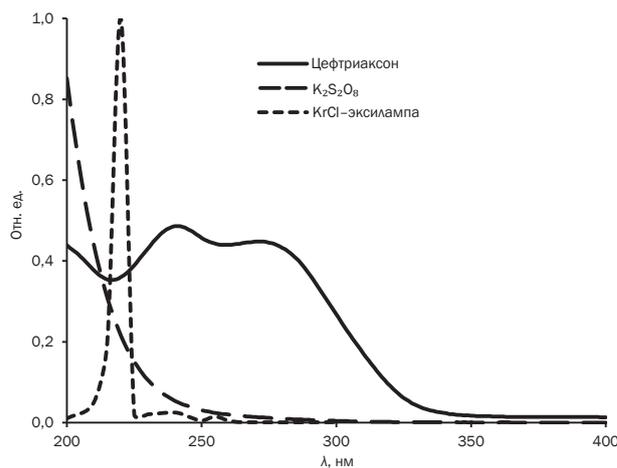


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов цефтриаксона, персульфата калия и спектр излучения КrCl-эксилампы

Fig. 1. Absorption spectra of ceftriaxone aqueous solutions, potassium persulfate and the emission spectrum of a KCl excilamp

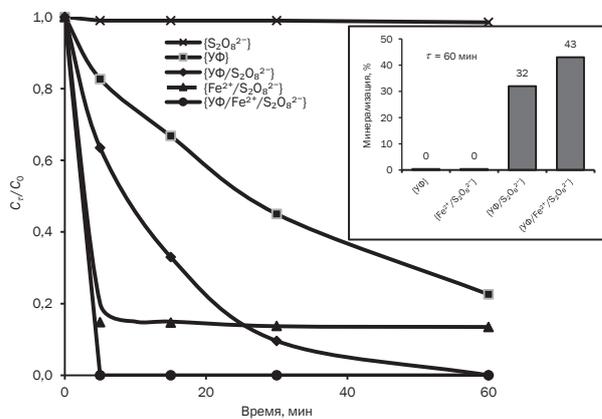


Рис. 2. Окислительная деструкция цефтриаксона и минерализация общего органического углерода в различных системах ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mM}$)

Fig. 2. Oxidative destruction of ceftriaxone and TOC mineralization in different systems ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ mM}$)

Фотоокислительная деструкция цефтриаксона

Photooxidative degradation of ceftriaxone

[Fe ²⁺], mM	[S ₂ O ₈ ²⁻], mM	[S ₂ O ₈ ²⁻]:[Fe ²⁺]	Конверсия, %		Минерализация общего органического углерода		
			5 мин	60 мин	$k, \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	R^2	$\Theta, \%$
0,000	0,00	–	17	78	0,0	0,00	0
0,000	0,10	–	13	90	1,4	0,96	8
0,000	0,50	–	30	100	6,1	0,93	32
0,100	0,10	1,0	60	97	3,3	0,97	17
0,100	0,25	2,5	98	100	4,6	0,99	25
0,100	0,50	5,0	100	100	8,9	0,98	43
0,100	1,00	10,0	100	100	14,3	0,97	60
0,025	0,50	5,0	98	100	6,6	0,98	35
0,050	0,50	10,0	100	100	8,6	0,99	43
0,200	0,50	2,5	100	100	8,9	0,99	43
0,100**	0,10**	1,0	30	85	0,0	0,00	0
0,100**	0,50**	5,0	85	86	0,0	0,00	0

Примечание. k – константа скорости реакции; R^2 – коэффициент корреляции; Θ – эффективность процесса окисления после 60 мин экспозиции; ** – «темновая» реакция, без облучения.

реализации общего органического углерода не наблюдалось (см. рис. 2, таблицу).

В присутствии Fe^{2+} в растворе формируются условия для реализации сопряженного радикально-цепного механизма, подобно системе Фентона [13, 27, 28]. Дополнительное фотовоздействие инициирует процессы восстановления Fe^{3+} из гидроксо- и органических комплексов [29–31].

Существенное влияние на скорость протекания процесса окисления цефтриаксона и минерализации общего органического углерода в системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ оказывает концентрация реагирующих веществ и их соотношение. Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации окислителя с 0,1 до 1,0 мМ скорость минерализации общего органического углерода возрастает в 4 раза (с $3,3 \times 10^{-3}$ до $14,3 \times 10^{-3}$ мин $^{-1}$) (см. таблицу; рис. 3).

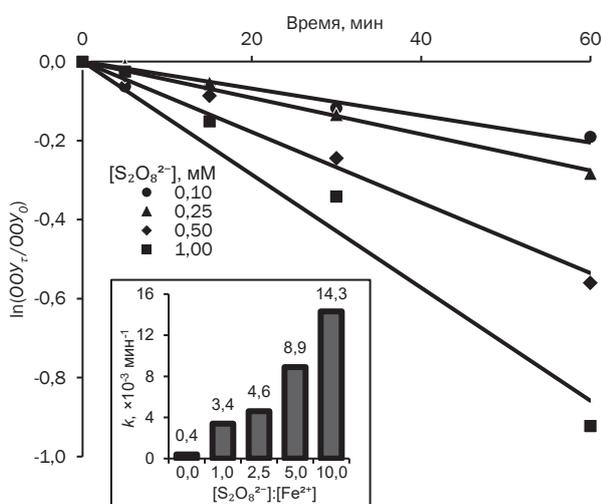


Рис. 3. Влияние концентрации окислителя на кинетику минерализации цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ мМ)

Fig. 3. Effect of oxidizer concentration on the kinetics of ceftriaxone mineralization in the combined system $\{\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM)

Увеличение концентрации Fe^{2+} с 0,025 мМ до 0,05 мМ при $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5$ мМ приводит к росту константы скорости реакции минерализации общего органического углерода с $6,6 \times 10^{-3}$ до $8,6 \times 10^{-3}$ мин $^{-1}$ (см. таблицу; рис. 4). Дальнейшее увеличение концентрации Fe^{2+} не оказывает существенного влияния на кинетику минерализации общего органического углерода. Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальные условия для полной конверсии цефтриаксона и глубокой минерализации общего органического углерода (43–60%) в системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ реализуются при мольном соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 10$.

Процесс окислительной деструкции органических соединений в железо-персульфатных системах происходит за счет их взаимодействия с высокореакционными активными формами кислорода, формирующимися в растворе ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ и др.). Для выявления роли активных форм кислорода при окислительной деструкции цефтриаксона в системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$

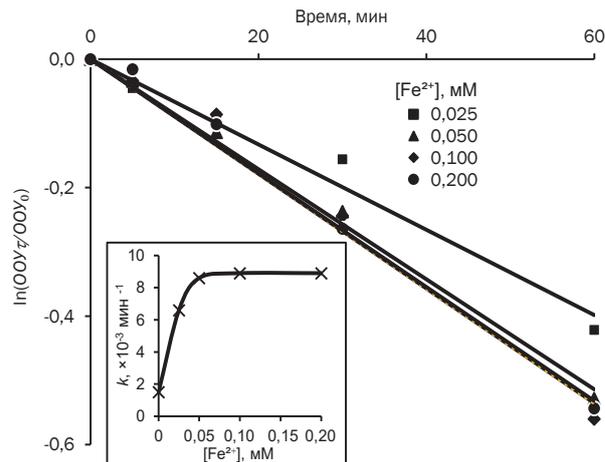


Рис. 4. Влияние концентрации Fe^{2+} на кинетику окисления цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5$ мМ)

Fig. 4. Effect of Fe^{2+} concentration on the kinetics of ceftriaxone oxidation in the combined system $\{\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5$ mM)

проведены эксперименты с добавлением ингибиторов радикальных реакций – метилового и трет-бутилового спиртов. Константы скорости взаимодействия метанола с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ имеют относительно близкие значения ($k_{\text{MeOH}/\cdot\text{OH}} = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $k_{\text{MeOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [31]), поэтому он будет реагировать с ними практически одновременно. Константа скорости взаимодействия трет-бутанола с $\cdot\text{OH}$ на три порядка выше, чем с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{\text{t-ButOH}/\cdot\text{OH}} = (3,8-7,6) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $k_{\text{t-ButOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = (4,0-9,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [32]), поэтому с гидроксильными радикалами он будет реагировать в первую очередь. Учитывая, что константы скорости взаимодействия антибиотиков цефалоспоринового ряда с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ составляют $\approx 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [33, 34], соединения-«ловушки» необходимо брать в большом избытке. Изменение характера кинетических зависимостей и анализ 3D-хроматограмм растворов цефтриаксона до и после обработки в окислительной системе $\{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ в присутствии «радикальных ловушек» однозначно свидетельствует об ингибировании окислительной деструкции целевого соединения (рис. 5). Так, после 5 мин экспозиции конверсия цефтриаксона с трет-бутанолом снизилась на 14%, а с метанолом – на 27%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе окислительной деструкции цефтриаксона принимают участие как гидроксильные радикалы, так и сульфатные анион-радикалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенной работы впервые исследованы кинетические закономерности фотокалалитического окисления β -лактамного антибиотика цефтриаксона и минерализации общего органического углерода персульфатом при воздействии УФ-С-излучения КгСл-эксилампы (222 нм) в водном растворе. Дана сравнительная оценка различных окислительных систем. Экспериментально установлено, что эффективность деструкции целевого соединения возрастает в ряду $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} \ll \{\text{УФ}\} < \{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} < \{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} < \{\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$.

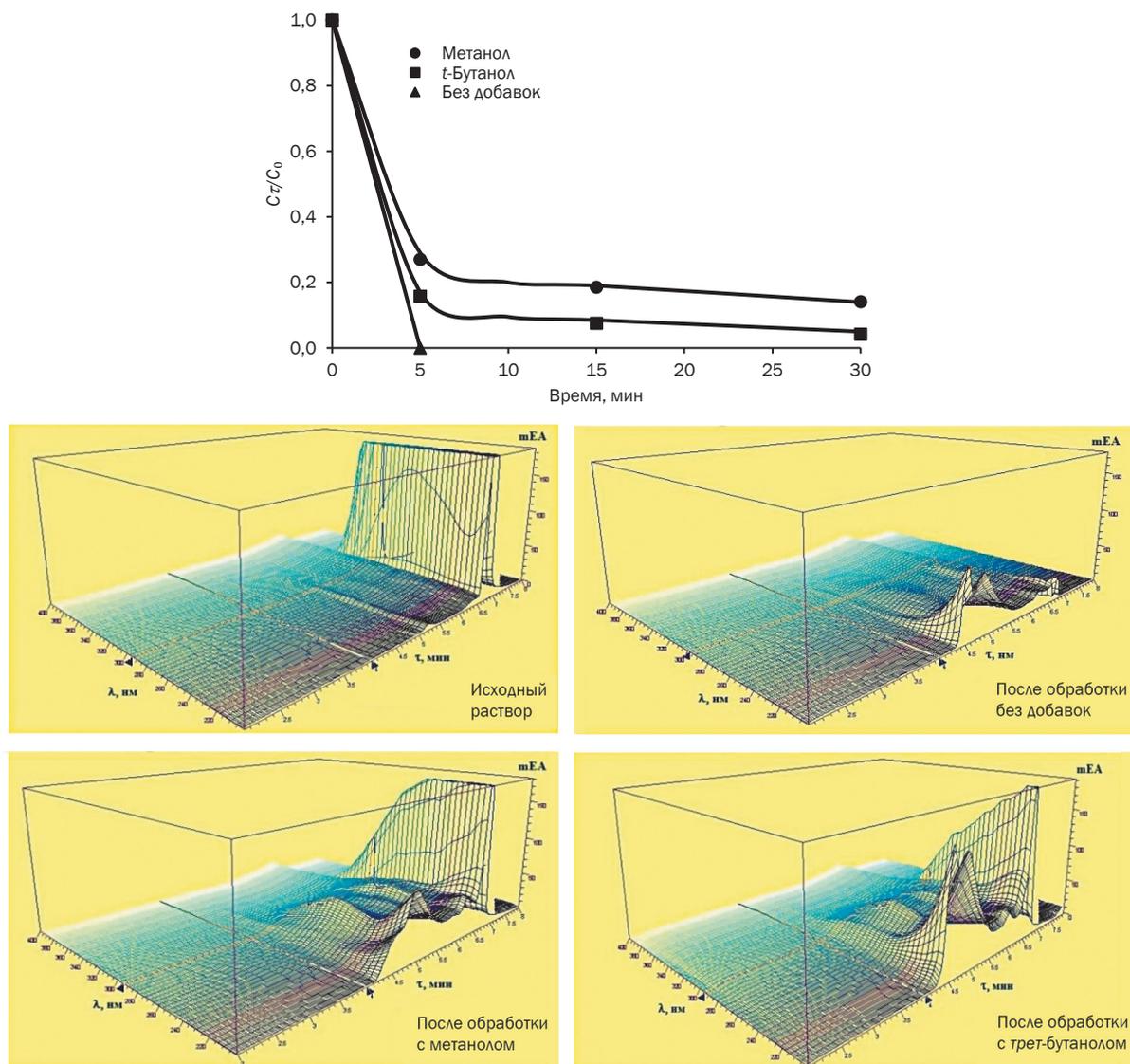


Рис. 5. Влияние ингибиторов радикальных реакций на окисление цефтриаксона в системе $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ ($[S_2O_8^{2-}] = 0,5 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,05 \text{ mM}$, $[MeOH] = [t-BtOH] = 250 \text{ mM}$; 3D-хроматограммы растворов до и после обработки, экспозиция 5 мин)

Fig. 5. Effect of radical reaction inhibitors on ceftriaxone oxidation in the $\{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ system ($[S_2O_8^{2-}] = 0.5 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0.05 \text{ mM}$, $[MeOH] = [t-BtOH] = 250 \text{ mM}$; 3D chromatograms of solutions before and after treatment, exposure 5 min)

Минерализация общего органического углерода достигается только в окислительных системах $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{УФ/S_2O_8^{2-}\}$. Оптимальные условия для полной конверсии цефтриаксона и глубокой минерализации общего органического углерода (43–60%) в системе $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуются при мольном соотношении $[S_2O_8^{2-}]:[Fe^{2+}] = 10$. С применением ингибиторов радикальных реакций доказано, что в процессе деструкции цефтриаксона и

минерализации общего органического углерода принимают участие как сульфатные анион-радикалы, так и гидроксильные радикалы. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования УФ-С-излучения KrCl-эксциламп в комбинированной окислительной системе $\{УФ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ для эффективной деструкции β -лактамных антибиотиков.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Brillas E., Peralta-Hernández J.M. Antibiotic removal from synthetic and real aqueous matrices by peroxymonosulfate-based advanced oxidation processes. A review of recent development // *Chemosphere*. 2024. Vol. 351. P. 141153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141153.
2. Wang X., Dai Y., Li Y., Yin L. Application of advanced oxidation processes for the removal of micro/nanoplastics

- from water: a review // *Chemosphere*. 2024. Vol. 346. P. 140636. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140636.
3. Lin W., Liu X., Ding A., Ngo H.H., Zhang R., Nanet J., et al. Advanced oxidation processes (AOPs)-based sludge conditioning for enhanced sludge dewatering and micropollutants removal: a critical review // *Journal of Water Process Engineering*. 2022. Vol. 45. P. 102468. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102468.

4. Wang J., Wang S., Hu C. Advanced treatment of coking wastewater: recent advances and prospects // *Chemosphere*. 2024. Vol. 349. P. 140923. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140923.
5. Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., Nidheesh P.V. Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: a review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives // *Environmental Research*. 2023. Vol. 217. P. 114789. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114789.
6. Иванцова Н.А., Ветрова М.А., Чурина А.А., Андриянова Д.В. Фотодеструкция активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13. N 2. С. 206–212. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-206-212. EDN: NOCMUR.
7. Brillas E. A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes // *Chemosphere*. 2022. Vol. 286. P. 131849. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131849.
8. Li X., Jie B., Lin H., Deng Z., Qian J., Yang Y., et al. Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): recent advances and prospects // *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 308. P. 114664. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114664.
9. Scaria J., Nidheesh P.V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 36. P. 100830. DOI: 10.1016/j.coche.2022.100830.
10. Deng Y., Ezyzyske C.M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate // *Water Research*. 2011. Vol. 45, no. 18. P. 6189–6194. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.015.
11. Derbalah A., Sakugawa H. Sulfate radical-based advanced oxidation technology to remove pesticides from water a review of the most recent technologies // *International Journal of Environmental Research*. 2024. Vol. 18. P. 11. DOI: 10.1007/s41742-023-00561-7.
12. Honarmandrad Z., Sun X., Wang Z., Naushad M., Boczkaj G. Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – a review // *Water Resources and Industry*. 2023. Vol. 29. P. 100194. DOI: 10.1016/j.wri.2022.100194.
13. Brillas E. Progress of antibiotics removal from synthetic and real waters and wastewaters by persulfate-based advanced oxidation processes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11, no. 6. P. 111303. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111303.
14. Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Generation of radicals in ferrous-persulfate system using KrCl excilamp // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62. N 5. С. 118–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5819. EDN: ZINYS.
15. Центр И.М., Алексеев К.Д., Попова С.А., Гаркушева Н.М., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Эффективность ультрафиолетовых эксиламп для симультанной очистки и обеззараживания воды // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2023. Т. 66. N 9. С. 116–122. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6820. EDN: QNYRLM.
16. Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Dual-wavelength UV degradation of bisphenol A and bezafibrate in aqueous solution using excilamps (222, 282 nm) and LED (365 nm): yes or no synergy? // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2023. Vol. 58, no. 1. P. 39–52. DOI: 10.1080/10934529.2023.2172270.
17. Matafonova G., Batoev V. Recent progress on application of UV excilamps for degradation of organic pollutants and microbial inactivation // *Chemosphere*. 2012. Vol. 89, no. 6. P. 637–647. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.012.
18. Welch D., Buonanno M., Grilj V., Shuryak I., Crickmore C., Bigelow A.W. et al. Far-UVC light: a new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. P. 2752. DOI: 10.1038/s41598-018-21058-w.
19. Zhao J., Payne E.M., Liu B., Shang C., Blatchley E.R., Mitch W.A., et al. Making waves: opportunities and challenges of applying far-UVC radiation in controlling micropollutants in water // *Water Research*. 2023. Vol. 241. P. 120169. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120169.
20. Yin R., Anderson C.E., Zhao J., Boehm A.B., Mitch W.A. Controlling contaminants using a far-UVC-based advanced oxidation process for potable reuse // *Nature Water*. 2023. Vol. 1. P. 555–562. DOI: 10.1038/s44221-023-00094-5.
21. Xu J., Huang C.-H. Enhanced direct photolysis of organic micropollutants by far-UVC light at 222 nm from KrCl* excilamps // *Environmental Science & Technology Letters*. 2023. Vol. 10, no. 6. P. 543–548. DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00313.
22. Payne E.M., Liu B., Mullen L., Linden K.G. UV 222 nm emission from KrCl* excimer lamps greatly improves advanced oxidation performance in water treatment // *Environmental Science & Technology Letters*. 2022. Vol. 9, no. 9. P. 779–785. DOI: 10.1021/acs.estlett.2c00472.
23. Сизых М.Р., Батоева А.А. Окислительная деструкция азокрасителей в комбинированных фентон-подобных окислительных системах // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. N 12. С. 1773–1779. DOI: 10.1134/S004445371912029X. EDN: HSSVDR.
24. Li S., Wu Y., Zheng H., Li H., Zheng Y., Nan J., et al. Antibiotics degradation by advanced oxidation process (AOPs): recent advances in ecotoxicity and antibiotic-resistance genes induction of degradation products // *Chemosphere*. 2023. Vol. 311. Pt. 2. P. 136977. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136977.
25. Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., Hu Y. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: influence of water matrix components, processes optimization and application: a review // *Journal of Water Process Engineering*. 2022. Vol. 45. P. 102496. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102496.
26. Canonica S., Meunier L., von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water // *Water Research*. 2008. Vol. 42, no. 1-2. P. 121–128. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.026.
27. Sang W., Xu X., Zhan C., Lu W., Jia D., Wang C., et al. Recent advances of antibiotics degradation in different environment by iron-based catalysts activated persulfate:

a review // *Journal of Water Process Engineering*. 2022. Vol. 49. P. 103075. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103075.

28. Grčić I., Vujević D., Koprivanac N. Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe²⁺/H₂O₂/S₂O₈²⁻ processes: a proposed degradation pathway // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 157. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.042.

29. Li Y., Shi Y., Huang D., Wu Y., Dong W. Enhanced activation of persulfate by Fe(III) and catechin without light: reaction kinetics, parameters and mechanism // *Journal of Hazardous Material*. 2021. Vol. 413. P. 125420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125420.

30. Pan M., Ding J., Duan L., Gao G. Sunlight-driven photo-transformation of bisphenol A by Fe(III) in aqueous solution: Photochemical activity and mechanistic aspects // *Chemosphere*. 2017. Vol. 167. P. 353–359. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.144.

31. Ioannidi A., Arvaniti O.S., Nika M.-C., Aalizadeh R., Thomaidis N.S., Mantzavinos D., et al. Removal of drug

losartan in environmental aquatic matrices by heat-activated persulfate: kinetics, transformation products and synergistic effects // *Chemosphere*. 2022. Vol. 287. Pt. 1. P. 131952. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131952.

32. Diao Z.H., Wei-Qian., Guo P.-R., Kong L.-J., Pu S.-Y. Photo-assisted degradation of bisphenol A by a novel FeS₂@SiO₂ microspheres activated persulphate process: synergistic effect, pathway and mechanism // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 349. P. 683–693. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.132.

33. Wojnárovits L., Takács E. Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules: a review // *Chemosphere*. 2019. Vol. 220. P. 1014–1032. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.156.

34. Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. Critical evaluation of rate coefficients for hydroxyl radical reactions with antibiotics: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 48. P. 575–613. DOI: 10.1080/10643389.2018.1463066.

REFERENCES

1. Brillas E., Peralta-Hernández J.M. Antibiotic removal from synthetic and real aqueous matrices by peroxymonosulfate-based advanced oxidation processes. A review of recent development. *Chemosphere*. 2024;351:141153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141153.

2. Wang X., Dai Y., Li Y., Yin L. Application of advanced oxidation processes for the removal of micro/nanoplastics from water: a review. *Chemosphere*. 2024;346:140636. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140636.

3. Lin W., Liu X., Ding A., Ngo H.H., Zhang R., Nanet J., et al. Advanced oxidation processes (AOPs)-based sludge conditioning for enhanced sludge dewatering and micropollutants removal: a critical review. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;45:102468. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102468.

4. Wang J., Wang S., Hu C. Advanced treatment of coking wastewater: recent advances and prospects. *Chemosphere*. 2024;349:140923. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140923.

5. Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., Nidheesh P.V. Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: a review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives. *Environmental Research*. 2023;217:114789. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114789.

6. Ivantsova N.A., Vetrova M.A., Churina A.A., Andriyanova D.V. Photodestruction of active pharmaceutical substances in the presence of hydrogen peroxide and peroxydisulfate. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):206-212. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-206-212. EDN: NOCMUR.

7. Brillas E. A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2022;286:131849. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131849.

8. Li X., Jie B., Lin H., Deng Z., Qian J., Yang Y., et al. Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): recent advances and prospects. *Journal of Environmental Management*. 2022;308:114664. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114664.

9. Scaria J., Nidheesh P.V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022;36:100830. DOI: 10.1016/j.coche.2022.100830.

10. Deng Y., Ezyse C.M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research*. 2011;45(18):6189-6194. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.015.

11. Derbalah A., Sakugawa H. Sulfate radical-based advanced oxidation technology to remove pesticides from water a review of the most recent technologies. *International Journal of Environmental Research*. 2024;18:11. DOI: 10.1007/s41742-023-00561-7.

12. Honarmandrad Z., Sun X., Wang Z., Naushad M., Boczkaj G. Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – a review. *Water Resources and Industry*. 2023;29:100194. DOI: 10.1016/j.wri.2022.100194.

13. Brillas E. Progress of antibiotics removal from synthetic and real waters and wastewaters by persulfate-based advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(6):111303. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111303.

14. Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Generation of radicals in ferrous-persulfate system using KrCl excilamp. *ChemChemTech*. 2019;62(5):118-123. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5819. EDN: ZINYSYD.

15. Tsenter I.M., Alexeev K.D., Popova S.A., Garkusheva N.M., Matafonova G.G., Batoev V.B. Efficiency of ultraviolet excilamps for simultaneous treatment and disinfection of water. *ChemChemTech*. 2023;66(9):116-122. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6820. EDN: QNYRLM.

16. Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Dual-wavelength UV degradation of bisphenol A and bezafibrate in aqueous solution using excilamps (222, 282 nm) and LED (365 nm): yes or no synergy? *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2023;58(1):39-52. DOI: 10.1080/10934529.2023.2172270.

17. Matafonova G., Batoev V. Recent progress on application of UV excilamps for degradation of organic pollutants and

microbial inactivation. *Chemosphere*. 2012;89(6):637-647. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.012.

18. Welch D., Buonanno M., Grijl V., Shuryak I., Crickmore C., Bigelow A.W. et al. Far-UVC light: a new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases. *Scientific Reports*. 2018;8:2752. DOI: 10.1038/s41598-018-21058-w.

19. Zhao J., Payne E.M., Liu B., Shang C., Blatchley E.R., Mitch W.A., et al. Making waves: opportunities and challenges of applying far-UVC radiation in controlling micropollutants in water. *Water Research*. 2023;241:120169. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120169.

20. Yin R., Anderson C.E., Zhao J., Boehm A.B., Mitch W.A. Controlling contaminants using a far-UVC-based advanced oxidation process for potable reuse. *Nature Water*. 2023;1:555-562. DOI: 10.1038/s44221-023-00094-5.

21. Xu J., Huang C.-H. Enhanced direct photolysis of organic micropollutants by far-UVC light at 222 nm from KrCl* excilamps. *Environmental Science & Technology Letters*. 2023;10(6):543-548. DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00313.

22. Payne E.M., Liu B., Mullen L., Linden K.G. UV 222 nm emission from KrCl* excimer lamps greatly improves advanced oxidation performance in water treatment. *Environmental Science & Technology Letters*. 2022;9(9):779-785. DOI: 10.1021/acs.estlett.2c00472.

23. Szykh M.R., Batoeva A.A. Oxidative degradation of azo dyes in combined fenton-like oxidative systems. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2019;93(12):1773-1779. (In Russian). DOI: 10.1134/S004445371912029X. EDN: HSSVDR.

24. Li S., Wu Y., Zheng H., Li H., Zheng Y., Nan J., et al. Antibiotics degradation by advanced oxidation process (AOPs): recent advances in ecotoxicity and antibiotic-resistance genes induction of degradation products. *Chemosphere*. 2023;311:136977. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136977.

25. Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., Hu Y. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: influence of water matrix components, processes optimization and application: a review. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;45:102496. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102496.

26. Canonica S., Meunier L., von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*. 2008;42(1-2):

121-128. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.026.

27. Sang W., Xu X., Zhan C., Lu W., Jia D., Wang C., et al. Recent advances of antibiotics degradation in different environment by iron-based catalysts activated persulfate: a review. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;49:103075. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103075.

28. Grčić I., Vujević D., Koprivanac N. Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe²⁺/H₂O₂/S₂O₈²⁻ processes: a proposed degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157:35-44. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.042.

29. Li Y., Shi Y., Huang D., Wu Y., Dong W. Enhanced activation of persulfate by Fe(III) and catechin without light: reaction kinetics, parameters and mechanism. *Journal of Hazardous Material*. 2021;413:125420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125420.

30. Pan M., Ding J., Duan L., Gao G. Sunlight-driven photo-transformation of bisphenol A by Fe(III) in aqueous solution: Photochemical activity and mechanistic aspects. *Chemosphere*. 2017;167:353-359. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.144.

31. Ioannidi A., Arvaniti O.S., Nika M.-C., Aalizadeh R., Thomaidis N.S., Mantzavinos D., et al. Removal of drug losartan in environmental aquatic matrices by heat-activated persulfate: kinetics, transformation products and synergistic effects. *Chemosphere*. 2022;287:131952. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131952.

32. Diao Z.H., Wei-Qian., Guo P.-R., Kong L.-J., Pu S.-Y. Photo-assisted degradation of bisphenol A by a novel FeS₂@SiO₂ microspheres activated persulphate process: synergistic effect, pathway and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2018;349:683-693. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.132.

33. Wojnárovits L., Takács E. Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules: a review. *Chemosphere*. 2019;220:1014-1032. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.156.

34. Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. Critical evaluation of rate coefficients for hydroxyl radical reactions with antibiotics: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2018;48:575-613. DOI: 10.1080/10643389.2018.1463066.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сизых Марина Романовна,

к.т.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ marisyz@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6704-6746>

Батоева Агния Александровна,

д.т.н., заведующий лабораторией,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
abat@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7829-1467>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Marina R. Szykh,

Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature
Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ marisyz@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6704-6746>

Agniya A. Batoeva,

Dr. Sci. (Engineering), Head of the Laboratory,
Baikal Institute of Nature
Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
abat@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7829-1467>

Асеев Денис Геннадьевич,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
aseev.denis.g@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4811-1407>

Вклад авторов

М.Р. Сизых – разработка методологии,
проведение исследования,
написание черновика рукописи.
А.А. Батоева – научное руководство,
редактирование рукописи.
Д.Г. Асеев – визуализация,
курирование данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 14.02.2024.
Одобрена после рецензирования 09.09.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

Denis G. Aseev,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature
Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
aseev.denis.g@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4811-1407>

Contribution of the authors

Marina R. Sizykh – methodology, investigation,
writing – original draft.
Agniya A. Batoeva – supervision, writing – editing.
Denis G. Aseev – visualization, data curation.

Conflict of interest

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 14.02.2024.
Approved after reviewing 09.09.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.



Investigation on characterization of some high rank coals from Mongolia and preparation of coal derived activated carbon on their bases

Barnasan Purevsuren, Jargalsaikhan Namkhainorov✉,
Sanjaa Batbileg, Soninkhuu Jargalmaа

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolia Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia

Abstract. Mongolia possesses substantial coal resources (173 billion tons), which include high-rank bituminous coals, subbituminous coals, and brown coals. Based on these coal types, a manufacturer of activated carbon can be developed using comparatively simple technology. The consumption of activated carbon is continuously increasing due to its use in waste and drinking water treatments, atmospheric pollution control, gas mixture separation, and solvent recovery. Currently, Mongolia imports 700–800 tons of activated carbon annually at a price of 700–900 USD per ton. For this study, we have selected several high-rank coals from Mongolia, including Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait (both bituminous coking coals from Southern Mongolia), as well as the Saikhan-Ovoo deposit (a high-rank stone coal from Northern Mongolia). The selected coals were enriched with a zinc chloride solution and subjected to semicoking (carbonization) to produce the primary raw material for activated carbon production. Activated carbon was obtained from the carbonized coal by activation with preheated water steam within 120 minutes. The main technical characteristics of the initial coal samples and activated carbons, along with their microporous properties such as iodine number, methylene blue adsorption, and surface area (BET), have been determined. Additionally, a technological scheme for activated carbon production from high-rank coal has been proposed.

Keywords: high rank coal, bituminous coal, stone coal, activated carbon, surface area

Funding: The Mongolian Foundation for Science and Technology provided financial support for this research (Mongolian and Taiwan project “Preparation and characterization of activated carbons based on different types of coals and their adsorption capacity” 2011-2014, NST-TWN-11/02; № NSC-MEC20111002).

For citation: Purevsuren B., Namkhainorov J., Batbileg S., Jargalmaа S. Investigation of the characterization of some high-rank coals from Mongolia and the preparation of coal-derived activated carbon based on them. *Proceedings of Universities: Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):92-103. DOI: 10.21285/achb.969. EDN: DIUDPF.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 662.642

Исследование характеристик некоторых высокосортных углей Монголии и получение активированного угля на их основе

Б. Пуревсурен, Ж. Намхайноров✉, С. Батбилэг, С. Жаргалмаа

Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук, Улан-Батор, Монголия

Аннотация. Известно, что в Монголии сосредоточены большие запасы угля (173 млрд т), в том числе страна богата высокосортным битуминозным углем, суббитуминозным углем и бурым углем. На основе данных видов

углей можно организовать производство активированного угля по сравнительно простой технологии. Потребление активированного угля постоянно увеличивается, поскольку он используется в таких важных областях, как очистка сточных вод и питьевой воды, контроль загрязнения атмосферы, разделение газовых смесей, рекуперация растворителей и т.д. К сожалению, на данный момент активированный уголь в Монголии не производится, поэтому Монголия импортирует 700–800 т активированного угля в год по цене 700–900 долл. США за тонну. Для проведения исследования нами были выбраны несколько образцов высокосортного угля из Монголии, включая угли Таван Толгой IV, Нарийн Сухаит (оба являются битуминозными коксующимися углями из южной части Монголии), а также угли месторождения Сайхан-Овоо (высокосортный каменный уголь из северной части Монголии). Данные угли были обогащены раствором хлористого цинка и подвергнуты полукоксованию (карбонизации) с целью получения основного сырья для производства активированного угля. Активированный уголь был получен на основе этих карбонизированных углей путем их активации предварительно нагретым водяным паром в течение 120 мин. В результате работы были определены основные технические характеристики исходных образцов угля и полученных образцов активированного угля, а также их микропористые свойства, такие как йодное число, адсорбционная способность по метиленовому синему и удельная площадь поверхности. Предложена технологическая схема получения активированного угля из рассмотренных видов угля.

Ключевые слова: высокосортный уголь, битуминозный уголь, каменный уголь, активированный уголь, площадь поверхности

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Монгольского фонда науки и технологий (Монголо-Тайваньский проект «Получение и характеристика активированных углей на основе различных типов углей и их адсорбционной способности» 2011–2014, NST-TWN-11/02; № NSC-MEC20111002).

Для цитирования: Пуревсурен Б., Намхайноров Ж., Батбилэг С., Жаргалмаа С. Исследование характеристик некоторых высокосортных углей Монголии и получение активированного угля на их основе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 92–103. DOI: 10.21285/achb.969. EDN: DIUDPF.

INTRODUCTION

Mongolia has a total resource of 173 billion tons of different kinds of coal. They include high-ranking bituminous, stone sub-bituminous coal, brown coals of lignite type, which are distributed throughout the territory of Mongolia. Mongolia is one of the 10 coal-rich countries in the world and already has 28 billion tons of confirmed resources [1–9] of coal.

In Mongolia, there are several rich deposits of high rank coals such as Tavan Tolgoi IV, Nariin Sukhait, Saikhan-Ovoo deposits, and a huge resource of low coals, such as stone sub-bituminous and brown coal in the central region, which are in exploration. We have chosen these 3 previously investigated high rank coals, including Tavan Tolgoi IV [10, 11], Nariin Sukhait [12], and Saikhan-Ovoo coal [13, 14], for thermal processing investigation and preparation of activated carbons with highly developed porous structure and adsorption property [15–18].

Activated carbon consumption is continuously increasing due to its use in critical areas such as waste and drinking water treatments, atmospheric pollution control, gas mixture

separation, and solvent recovery. Conversely, activated carbons are not produced in Mongolia, which results in the country importing 700–800 tons of activated carbon per year at a cost of 700–900 USD/ton. For this reason, we have decided to evaluate the feasibility of producing activated carbons here in Mongolia.

MATERIALS AND METHODS

Location data, type, resource, and other information of the investigated coal samples are given in Table 1.

The analytical coal samples from these three deposits were prepared in accordance with Mongolian National Standards (MNS) and the main technical specifications, including moisture (MNS 656-79), ash (MNS 652-79), volatile matter (MNS 654-79), calorific value (MNS 669-87), and sulfur content (MNS 895-79).

Activated carbon samples derived from coal were prepared using the following procedure:

1. Purification of initial coal samples in $ZnCl_2$ solution aimed to decrease the content of ash.
2. Carbonization of purified coal by pyrolysis.

Table 1. Some information about the investigated coal deposits

Таблица 1. Некоторые сведения о разведанных угольных месторождениях

Coal deposit	Location	Coal type and reserves	Year of discovery
Tavan Tolgoi IV	Tsogttsetsi village of Southgobi aimak, 14 km from the Tsogttsetsi sum to the south and 600 km from Ulaanbaatar to the South Gobi	High rank bituminous and coking coal, geological reserves 6.4 billion tons	1966
Nariin Sukhait	Gurvantes village of Southgobi aimak, 296 km from the Dalanzadgad town and 849 km from Ulaanbaatar to the South Gobi	High rank bituminous coal, geological reserves 125.5 million tons	1994
Saikhan-Ovoo	Saikhan village of Bulgan aimak, 22 km from the village to the north west	High rank stone coal, geological reserves 34.7 million tons	1965

3. Activation of carbonized hard residues with pre-heated water steam.

Purification of initial coal samples in $ZnCl_2$ solution involves several steps. First, the coal samples were milled and sieved, with the 1.0–1.5 mm fraction selected for further processing. Water solutions of $ZnCl_2$ with varying densities (1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000) g/cm^3 were utilized for purifying the sieved coal samples. It was found that the $ZnCl_2$ solution with a density of 1300 g/cm^3 reduced the ash content by more than two times. The coal sample was submerged in the $ZnCl_2$ solution in a glass cylinder, mixed thoroughly for 5 minutes, and allowed to settle for 24 hours, resulting in the formation of top and bottom fractions (Figure 1). Both fractions were filtered separately, and their yields were recorded.

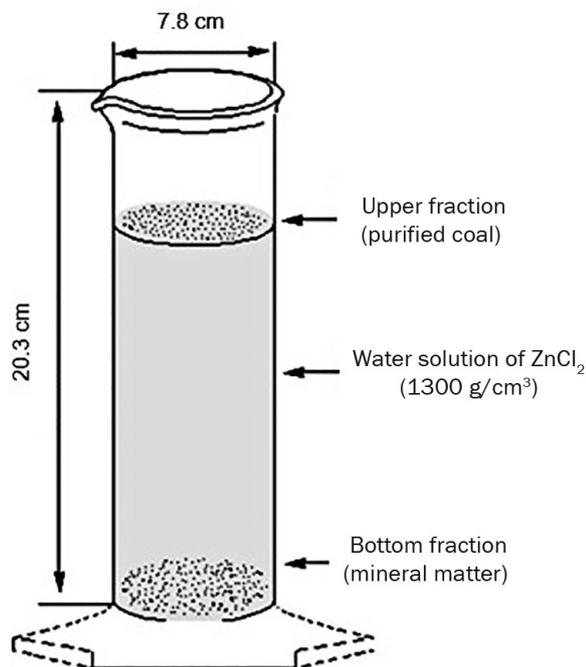


Fig. 1. Scheme of initial coal samples purification in $ZnCl_2$ solution

Рис. 1. Схема очистки исходных образцов угля в растворе $ZnCl_2$

Carbonization of purified coal. The pyrolysis of coal samples was conducted in a vertical cylindrical retort made of stainless steel, capable of holding 1000 g of sample (Figure 2). The retort was positioned in an electric furnace (model SNOL) with a maximum temperature of 950 °C. A chromel-alumel thermocouple was immersed in the coal bed to measure the actual heating temperature and was complemented with temperature control equipment (potentiometer). The retort was connected to an air-cooled iron tube and a water-cooled laboratory glass condenser, along with a collection vessel for the liquid products (pitch and pyrolysis water). The uncondensed gases exiting the water-cooled condenser left the system through a thin glass tube. The experiments were conducted at a temperature of 700 °C, with a heating rate of 20 °C \times min⁻¹. The yields of products, including solid residue (coal char), tar, and pyrolysis water, were determined by weighing, while the yield of gases was calculated by difference.

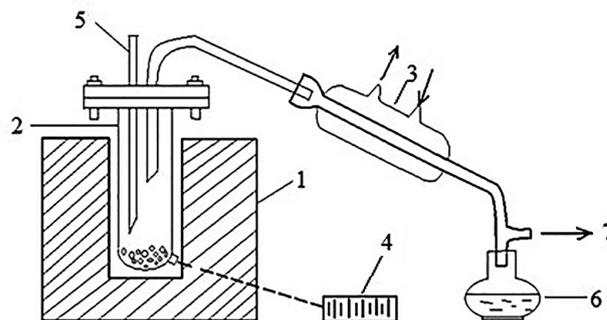


Fig. 2. Scheme of the equipment set for the pyrolysis (carbonization) of coal: 1 – electric furnace (model SNOL, Russia); 2 – retort; 3 – laboratory glass condenser (cooler); 4 – millivoltmeter; 5 – thermometer; 6 – vessel for tar; 7 – exit for uncondensed gas

Рис. 2. Схема установки для пиролиза (карбонизации) угля: 1 – электрическая печь (модель SNOL, Россия); 2 – реакционный сосуд; 3 – стеклянный холодильник; 4 – милливольтметр; 5 – термометр; 6 – сосуд для смолы; 7 – выход несконденсированных газов

Activation of carbonized coal samples. The carbonized coal samples (10–15 g) are placed in a quartz tube and flushed with nitrogen to eliminate oxygen, heated to 800 °C, and activated with heated water steam for 120 minutes (Figure 3).

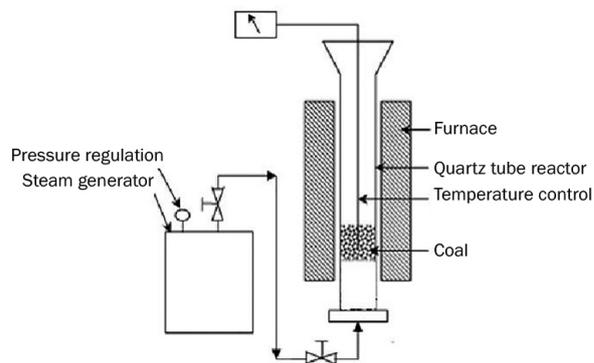


Fig. 3. Scheme of the equipment set for the activation of carbonized coal

Рис. 3. Схема установки для активации карбонизированного угля

Characterization of activated carbon samples. The iodine number is defined as the number of milligrams of iodine adsorbed from an aqueous solution by 1 g of activated carbon when the iodine concentration in the residual filtrate is 0.02 N. Granular activated carbon was pulverized (<0.1 mm) and then dried at 150 °C to a constant weight. A weighed carbon sample (1 g) was placed into a 250 ml stoppered dry glass flask, and then 50 ml of 0.10 N iodine solution was added by pipette. The flask was stopped immediately and then shaken vigorously for 30 seconds, filtered by gravity through filter paper immediately after the 30-second shaking period. The filtrate was stirred in the beaker with a glass rod, and then 50 ml was transferred by pipette into a 250 ml flask. A 50 ml sample was titrated with 0.10 N sodium thiosulfate solution until the yellow

color had almost disappeared. Then about 1 ml of starch solution was added, and titration continued until the blue indicator color just disappeared. The volume of sodium thiosulfate solution used was recorded.

The iodine number X , %, of the carbon was calculated using Equation 1.

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.0127 \times 100 \times 50}{m \times 10}, \quad (1)$$

where V_1 – volume of sodium thiosulphate solution, ml; m – mass of activated carbon, g; 50 – iodine solution of 0.10 N added into weighed sample, ml.

The methylene blue value is defined as the number of milliliters of standard methylene blue solution decolorized by 0.1 g of activated carbon (dry basis). Granular activated carbon is pulverized (<0.1 mm) and then dried at 150 °C to constant weight. Exactly 0.1 g of the carbon sample is contacted with 25 (5) ml of the methylene blue test solution in a glass stoppered flask. The flask is shaken until decolorization occurs. Then a further 5 (1) ml of the methylene blue test solution is added, and the flask is shaken until decolorization. The addition of methylene blue test solution in 5 (1) ml portions is repeated as long as decolorization occurs within five minutes. The volume of methylene blue test solution in ml that is just decolorized is the methylene blue value of the activated carbon.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of ultimate and proximate analysis of the studied initial coal samples from Tavan Tolgoi IV, Nariin Sukhait, and Saikhan-Ovoo deposits are shown in Table 2.

The technical characteristics in Table 2 show that Tavan Tolgoi IV, Nariin Sukhait, and Saikhan-Ovoo coals have low ash content. The sulfur content is less than 1 in all coals, which is beneficial from an environmental perspective. Additionally, the volatile matter is lower in Tavan Tolgoi and Nariin Sukhait coals, which is characteristic of high-rank coking coal. The volatile matter content is lowest in Saikhan-Ovoo coal, as it is of the anthracite type.

The carbon content in Table 2 is higher and the oxygen content is lower in Tavan Tolgoi IV and Saikhan-Ovoo coals, which are characteristics of high-rank coals. The oxygen content in Nariin Sukhait coal is higher because this coal is closer to subbituminous coal. The hydrogen content in the Saikhan-Ovoo deposit coal is lower because this coal is a hard stone coal of anthracite type. The results of FTIR analysis of coal samples are shown in Figure 4.

In the FTIR spectra of initial coal samples from all deposits, the following absorption frequency regions can be recognized: 700–900 cm^{-1} for Car-H; 1000–1300 cm^{-1} for the vibration of bonds in various oxygen-containing groups; 1350–1470 cm^{-1} for vibrations of –CH, –CH₂, and –CH₃ groups; 1500–1630 cm^{-1} for skeletal vibrations of aromatic rings and >C=O bonds in ketones, aldehydes, and quinones; 2800–2950 cm^{-1} for stretching vibrations of –CH, –CH₂,

Table 2. Ultimate and proximate analysis of coal samples from Mongolia, %

Таблица 2. Техническая характеристика и элементный состав образцов угля из Монголии, %

Samples	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	C	O	N	H
Tavan Tolgoi IV	0.95	1.70	28.00	0.90	76.40	0.60	2.30	4.50
Nariin Sukhait	3.65	11.10	34.00	0.80	68.60	9.10	0.90	4.30
Saikhan-Ovoo	2.54	8.70	7.60	0.59	80.00	0.80	1.60	2.00

Note. W^a – moisture; A^d – ash; V^{daf} – volatile matter; S_t^d – sulfur.

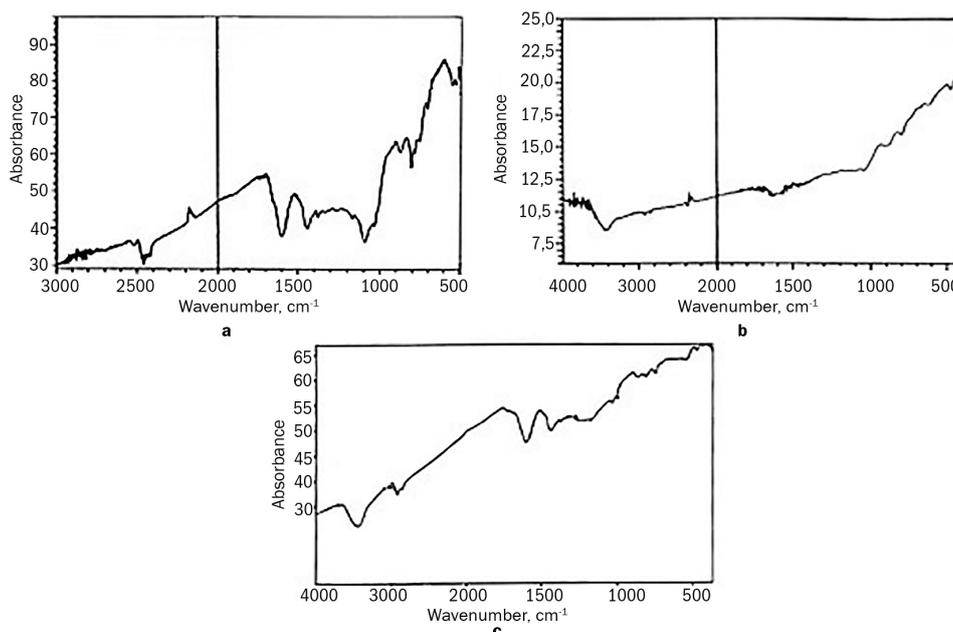


Fig. 4. FTIR spectrum of initial coal samples: Tavan Tolgoi IV (a), Saikhan-Ovoo (b), and Nariin Sukhait (c)

Рис. 4. ИК-спектры исходных образцов угля: Таван Толгой IV (а), Сайхан-Овоо (б) и Нарийн Сухайт (с)

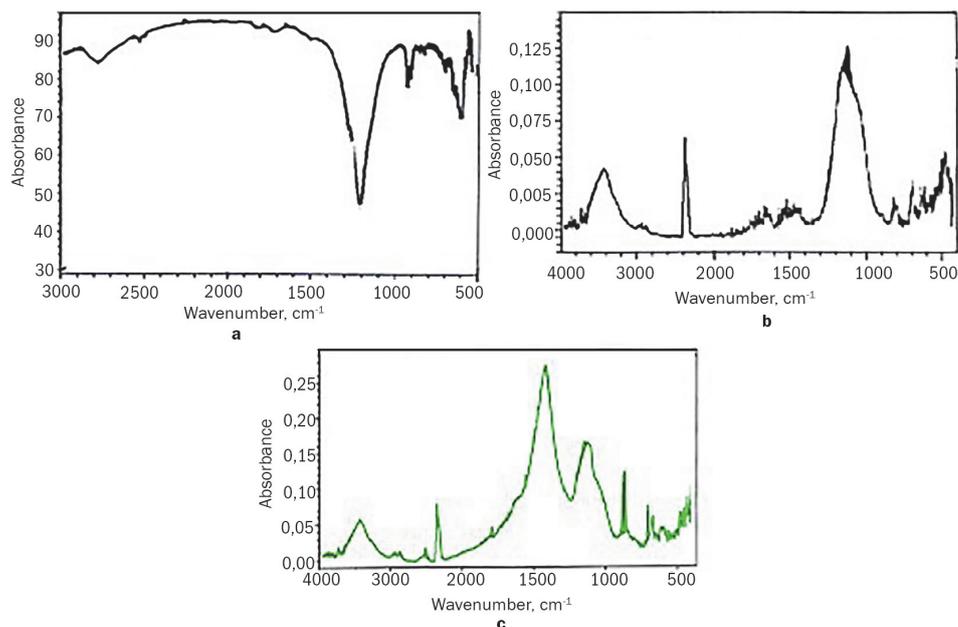


Fig. 5. FTIR spectrum of ash of initial coal samples: Tavan Tolgoi IV (a), Saikhan-Ovoo (b), and Nariin Sukhait (c)

Рис. 5. ИК-спектры золы исходных образцов угля: Таван Толгой IV (a), Сайхан-Овоо (b) и Нарийн Сухайт (c)

and $-CH_3$ groups in saturated aliphatic structures; and $3030-3350\text{ cm}^{-1}$ for stretching associated vibrations of $-OH$ groups in aromatic rings and aliphatic structures. Coals from the Tavan Tolgoi IV, Nariin Sukhait, and Sakhan Ovoo deposits are high-rank and more polymerized coals with lower reactivity. Therefore, the FTIR spectra of coal samples from these deposits have very weak, indistinct, and continuous absorption bands.

Table 3. Mineral composition of coal ashes from examined coal deposits, %

Таблица 3. Минеральный состав золы угля исследованных месторождений, %

Compound	Deposit		
	Tavan Tolgoi IV	Nariin Sukhait	Saikhan-Ovoo
Na ₂ O	-	-	-
MgO	-	2.50	2.53
Al ₂ O ₃	15.75	17.05	8.20
SiO ₂	77.61	22.80	17.07
SO ₃	1.93	7.30	2.15
K ₂ O	0.52	3.00	0.44
CaO	1.89	14.80	4.82
TiO ₂	0.92	2.70	0.50
V ₂ O ₅	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	0.60	0.43
Fe ₂ O ₃	0.72	27.50	60.21
CuO	0.01	0.07	0.03
SrO	0.03	-	0.28
NiO	0.01	0.09	-
ZrO ₂	-	0.08	-
PbO	-	0.90	0.04
P ₂ O ₅	0.58	0.40	3.06
ZnO	-	0.20	-

Note. $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$ acidic $< 1 <$ alkaline.

To investigate the mineral composition of coal samples, the ash from the complete combustion of each coal sample at $950\text{ }^\circ\text{C}$ was obtained. The FTIR spectra of the coal ash samples are presented in Figure 5. The mineral oxide composition of the ash, determined by the X-Ray Fluorescence method, is given in Table 3.

The most intensive and broadest adsorption bands in each FTIR spectrum of coal ash (Figure 5) are as follows: 1060 cm^{-1} for Si-O- bonds in silicates (Saikhan-Ovoo), 1091 cm^{-1} for Si-O- bonds in silicates (Tavan Tolgoi IV), and 1410 cm^{-1} for Ca-O- bonds in carbonates (Nariin Sukhait). Additionally, some other peaks with lower intensity are observed, including at 3400 cm^{-1} for $-OH$ groups in different minerals, 1000 cm^{-1} for Al-O-, $900-1000\text{ cm}^{-1}$ for Si-O-, 765 cm^{-1} for Si-O-Si, 1145 cm^{-1} for Si-O, 1020 cm^{-1} for Si (Al)-O-, 730 cm^{-1} for Si-O-Al, 610 cm^{-1} for $-O-Si(Al)-O-$ and Ca-O-, and $400-500\text{ cm}^{-1}$ for Si-O-Mg; Si-O-Fe; Si-O-Al bonds in various minerals.

The data in Table 3 show that the main components of ash are SiO₂, Al₂O₃, CaO, and Fe₂O₃ in all coal samples. The content of CaO and Fe₂O₃ is lowest in the ash of Tavan Tolgoi coal. The content of Al₂O₃ is lower in the ash of Sakhan-Ovoo coal, and the content of CaO is also lower in the ash of Saikhan-Ovoo coal. The content of SiO₂ is highest in the ash of Tavan Tolgoi coal, while the content of Fe₂O₃ is highest in the ash of Sakhan-Ovoo coal. To confirm the presence of Fe₂O₃ in the coal ash samples, photographs of the ash have been taken. The red color of Saikhan-Ovoo coal ash indicates the highest content of Fe₂O₃.

The ratio of $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$ to $(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$ has been calculated using the data from Table 3, and the results of the X-ray fluorescence spectrum are provided in Table 4.

The calculated values of the ratio between $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$ and $(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$ indicate that the ash of Tavan Tolgoi IV coal exhibits an acidic character, while the ash of Nariin Sukhat coal and Saikhan-Ovoo coal displays an alkaline character.

Table 4. Values calculated for the ratio of $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$ to $(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$

Таблица 4. Расчетные значения соотношения между $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$ и $(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$

Samples	Value of the ratio	Type of ash
Tavan Tolgoi IV	0.03	Acidic
Nariin Sukhait	1.12	Alkaline
Saikhan-Ovoo	2.63	Alkaline

X-ray diffraction analysis of coal ashes indicates that the most important minerals in all ashes are quartz, anhydrite, akermanite, and albite. The chemical formulas of these minerals are provided in Table 5.

Table 5. Key minerals found in coal ash

Таблица 5. Преобладающие минералы в золе исследованных углей

Most determined minerals in the coal ash	Chemical formule
Quartz	SiO_2
Anhydrite	$CaSO_4$
Akermanite	$Ca_2(Mg_{0.75}Al_{0.25})(S_{4.75}Al_{0.25})O_7$
Albite	$Na(S_3Al)O_8$

It is widely recognized that the concentrations of radioactive elements such as Ra, Th, and U in natural coals are generally lower than international standards and tend to increase if the coal deposits are located in regions with uranium deposits. Naturally, the concentration of radioactive elements in activated carbons should be

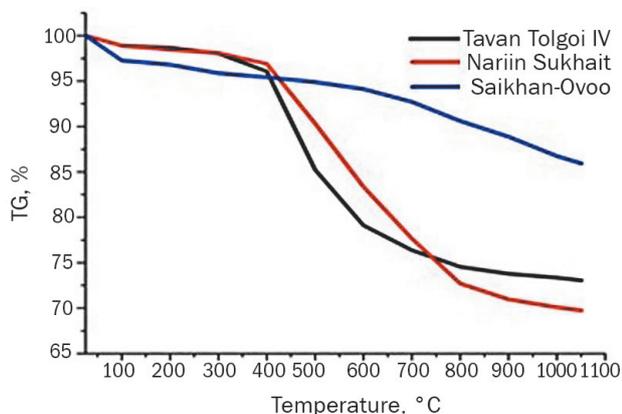


Fig. 6. Thermogravimetric curve of coal samples

Рис. 6. Кривая термогравиметрии образцов угля

Table 6. Content of radioactive elements in coal and coal ash

Таблица 6. Содержание радиоактивных элементов в углях и золе углей

Samples	Isotope activity, Bq/kg			Elemental content			Radium equivalent, Bq/kg
	Ra-226	Th-232	K-40	U, g/тон	Th, g/тон	K, %	
Tavan Tolgoi IV coal	13.4	6.0	460.2	1.1	1.5	1.5	60.38
Tavan Tolgoi IV coal ash	78.3	75.2	1203.0	6.4	18.4	4.0	278.96
Nariin Sukhait coal	54.6	16.9	595.0	4.5	4.1	2.0	127.31
Nariin Sukhait coal ash	219.8	75.3	2097.0	18.0	18.4	7.0	496.69
Saikhan-Ovoo coal	67.4	4.3	259.1	5.5	1.1	0.9	95.6
Saikhan-Ovoo coal ash	393.8	53.8	1036.4	31.88	13.25	3.34	332.71

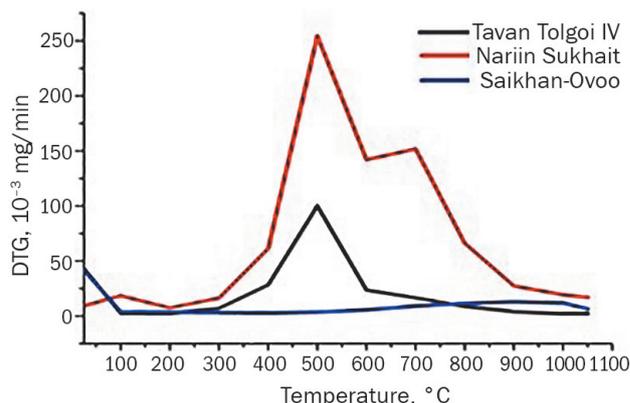


Fig. 7. Derivative thermogravimetric curve for coal samples

Рис. 7. Кривая производной термогравиметрии образцов угля

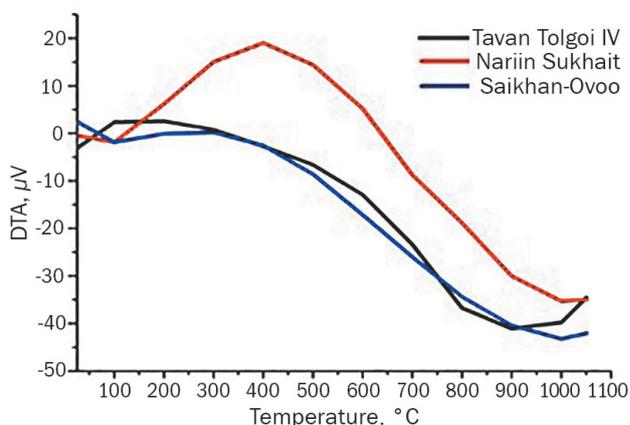


Fig. 8. Differential thermal analysis curve of coal samples

Рис. 8. Кривая дифференциального термического анализа образцов угля

kept as low as possible. Therefore, the levels of radioactive elements in coal samples and their ashes have been measured. The results are presented in Table 6.

The data in Table 6 show that the content of radioactive elements such as Ra, Th, and U in the studied coals is below international standards for concentrations. However, the concentration of radioactive elements such as Ra (Bq/kg), Th (Bq/kg), and U (g/тон) in the coal ash has increased. For example, the concentration of Ra (Bq/kg) in all samples increased by 3 to 6 times.

The thermogravimetric analysis is a highly useful method for investigating thermal decomposition (in an argon atmosphere using the Hitachi TG/DTA7300) and the

thermal stability of natural organic resources, including coals. Therefore, the selected high-rank coals have been examined using this method. The thermogravimetric (TG) curve is presented in Figure 6, the derivative thermogravimetric (DTG) curve is shown in Figure 7, and the differential thermal analysis (DTA) curve is depicted in Figure 8.

Figure 6 shows that the coals of Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait have a similar thermogravimetric curve to that of Saikhan-Ovoo coal, which is completely different. Based on the aforementioned proximate and ultimate analyses of the coals, it has been confirmed that the coals of Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait are high-quality bituminous coking coals, while the coal of Nariin Sukhait is a non-bituminous hard stone coal of anthracite type.

The thermal stability indices of coals ($T_{5\%}$, $T_{15\%}$, and $T_{25\%}$) were determined from the thermogravimetric curves (Table 7).

Table 7. Thermal stability indices of coals

Таблица 7. Показатели термической устойчивости углей

Samples	Thermal stability indices, °C		
	$T_{5\%}$	$T_{15\%}$	$T_{25\%}$
Tavan Tolgoi IV	422.85	501.74	768.46
Nariin Sukhait	425.30	455.50	620.00
Saikhan-Ovoo	483.81	1050.00	–

The data in Table 7 indicate that the studied coals exhibit very high thermal stability, with the Saikhan-Ovoo deposit demonstrating greater thermal stability than the Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait coals due to its hard, anthracite-type organic mass. For instance, $T_{15\%} = 1050$ °C, which is twice as high as that of the Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait coals.

The heating of Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait bituminous coal at temperatures ranging from 25 to 1100 °C in an argon atmosphere indicates that the thermogravimetric curve in Figure 7 comprises different temperature intervals (steps), such as 25–425 °C, 425–825 °C, and 825–1100 °C. During the first step (25–425 °C), the weight loss occurs due to the release of absorbed gases and moisture from the coal sample. In the second step (425–825 °C), intensive thermal decomposition of the coal's organic matter takes place, leading to the formation of liquid products (tar and pyrolysis water) and gaseous products. In the third step (825–1100 °C), the weight loss declines significantly, indicating the end of thermal decomposition and the onset of carbonization of the coal. Following the intense thermal decomposition at 425–825 °C, a hard residue remains of 75% for Tavan Tolgoi IV and 65% for Nariin Sukhait.

Due to the hard stone and the lack of bituminous character in the Saikhan-Ovoo coal, the thermal decomposition rate is very low. Consequently, the yield of hard residue was 87.5%, which is significantly higher than that of the Tavan Tolgoi IV and Nariin Sukhait coals.

For this reason, three coal samples have been prepared for purification in a $ZnCl_2$ solution. The moisture and ash content (with the decrease in ash content being the most important) of these samples is provided in Table 8.

Table 8. Content of moisture and ash in coal samples for purification, %

Таблица 8. Содержание влаги и золы в образцах угля для очистки, %

Samples	W^a	A^a	A^d
Tavan Tolgoi IV	0.77	8.21	8.30
Nariin Sukhait	3.08	7.46	7.70
Saikhan-Ovoo	2.98	8.34	8.60

The yield of fractions after the purification in $ZnCl_2$ solution is presented in Table 9.

Table 9. Results of enrichment of coals in $ZnCl_2$ solution

Таблица 9. Результаты обогащения углей в растворе $ZnCl_2$

Samples	Weight of coal sample, g	The yield of top fraction, %	The yield of bottom fraction, %	Loss, %
Tavan Tolgoi IV	753.10	82.60	12.00	5.40
Nariin Sukhait	741.70	77.40	14.90	7.65
Saikhan-Ovoo	750.40	53.40	46.60	–

The highest yield of the top fraction (purified coal) comes from Tavan Tolgoi coal. Typically, high-rank coals such as Tavan Tolgoi, Nariin Sukhait, and Saikhan-Ovoo have a high yield of the top fraction. The loss indicated in Table 9 suggests that some particles of coal and mineral matter are dispersed in the middle zone between the top and bottom fractions.

The moisture and ash content in purified coal samples (top fraction) are presented in Table 10.

Table 10. Technical characteristics of coals (top fraction) after enrichment, %

Таблица 10. Технические характеристики углей (верхняя фракция) после обогащения, %

Samples	W^a	A^a	A^d
Tavan Tolgoi IV	0.74	4.74	4.80 (8.30)
Nariin Sukhait	3.10	4.45	4.60 (7.70)
Saikhan-Ovoo	2.79	6.20	6.40 (8.60)

Note. In brackets the ash content of initial coal samples is given for comparison.

The data in Table 10 suggest that the mineral matter content in all coal samples decreased by nearly half after the enrichment.

The purified coal samples have been used for pyrolysis (carbonization) experiments in the authors' developed large-scale retort. The yields of pyrolysis products, including hard residue, condensed liquid (tar), and uncondensed gas, have been determined (Table 11).

The hard residue in Table 11 refers to the carbonized purified coal samples after pyrolysis (carbonization). The yields of pyrolysis hard residue have increased compared to the yields of pyrolysis hard residue from the initial coal samples (Table 11). We expected this result because the ash content of all initial coal samples was reduced by almost half through enrichment in $ZnCl_2$ solution.

To enhance the porosity of pyrolysis hard residue, it has been treated with preheated water steam, as described in the experimental section.

Table 11. Yields of pyrolysis products of purified coal samples, %

Таблица 11. Выходы продуктов пиролиза очищенных образцов угля, %

Samples	Hard residue	Tar + Pyrolysis water*	Gas
Tavan Tolgoi IV	82.70	4.77	12.53
Nariin Sukhait	79.60	8.10	13.30
Saikhan-Ovoo	95.20	2.17	2.63

Note. In this experiment, the yield of tar and pyrolysis water was determined together (not separated).

The technical characteristics of the activated carbon samples obtained are presented in Table 12.

The yield of activated carbon from Tavan Tolgoi IV, Saikhan-Ovoo coal is higher than that of other sources due to their greater degree of purification and enhanced thermal stability. The yield of activated carbon in Table 11 is lower than in Table 10 because the pyrolysis (carbonization) of purified coal samples was conducted at 700 °C (Table 11), while the activation of carbonized samples was performed at 800 °C. At this higher temperature, the organic matter in the carbonized hard residue can decompose, and some volatile materials that fill the pores can be released during activation with heated water steam.

The most crucial technical specification of activated carbons is their adsorption capacity, evaluated by iodine number and methylene blue adsorption.

For this reason, the prepared activated carbon samples and the pyrolysis hard residue of the initial coal samples, without activation (for comparison), have been tested for iodine and methylene blue adsorption analysis to evaluate the adsorption ability, and the results are presented in Table 13.

The iodine number of activated carbon derived from purified and carbonized coals increased by 5 to 17 times, and methylene blue adsorption also rose by 4 to 10 times compared to the pyrolysis hard residue of initial coal samples without purification and activation. The activated carbon

samples prepared from Saikhan-Ovoo, Nariin Sukhait, and Tavan Tolgoi IV coals exhibit higher adsorption capabilities than those from Ereen, Shariingol, and Baganuur coals, as these coals are of a higher rank and quality than others, as previously mentioned [19].

The other important technical specification of activated carbons is the determination of surface area (BET). For this reason, the surface area (BET) of the prepared activated carbons and initial coal samples (appendix) has been determined to show how the purification, carbonization, and activation of the initial coal affect the development of the surface area of the prepared activated carbons (Table 14).

Table 14. Surface area (BET) of initial coal and corresponding activated carbon, m²/g

Таблица 14. Площадь поверхности (по методу Брунауэра – Эммета – Теллера) исходного угля и соответствующего активированного угля, м²/г

Samples	Initial coal	Activated carbon
Tavan Tolgoi IV	0.90	176.00
Nariin Sukhait	1.30	442.00
Saikhan-Ovoo	8.70	263.00

The surface area (BET) determination results of initial coal and its activated carbon samples from the Tavan Tolgoi IV coal deposit in Nariin Sukhait show that the surface area of the activated carbon is 195 times higher than that of the initial coal from the Tavan Tolgoi IV deposit.

The surface area (BET) determination results of initial coal and its activated carbon samples from the Nariin Sukhait coal deposit in Tavan Tolgoi IV show that the surface area of the activated carbon is 340 times higher than that of the initial coal from the Nariin Sukhait deposit. This result also shows that the initial coal has a relatively small surface area, and the method of preparation for the initial coal, including enrichment, carbonization, and activation for activated carbon, has a significant influence on the

Table 12. Technical analysis of activated carbon samples after activation of pyrolysis hard residue at 800 °C by preheated water steam

Таблица 12. Результаты технического анализа образцов активированного угля после активации твердого остатка пиролиза при 800 °C предварительно нагретым водяным паром

Activated carbon from the coal of the deposit	Time of activation, min	Yield, %	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Gas, %
Tavan Tolgoi IV	120	77.12	0.67	8.03	2.6	11.58
Nariin Sukhait	120	56.60	0.13	7.01	3.2	33.06
Saikhan-Ovoo	120	72.40	0.45	6.08	1.6	19.47

Table 13. Iodine number and methylene blue adsorption of activated carbon samples

Таблица 13. Йодное число и величина адсорбции метиленового синего образцами активированного угля

Samples	Type of sample	Iodine number, %	Methylene blue adsorption, mg/g
Tavan Tolgoi IV	Pyrolysis hard residue of initial coal sample	3.30	1.40
	Activated carbon of purified and carbonized coal	16.54	6.00
Nariin Sukhait	Pyrolysis hard residue of initial coal sample	2.60	1.00
	Activated carbon of purified and carbonized coal	18.50	6.30
Saikhan-Ovoo	Pyrolysis hard residue of initial coal sample	1.20	0.59
	Activated carbon of purified and carbonized coal	20.50	6.23

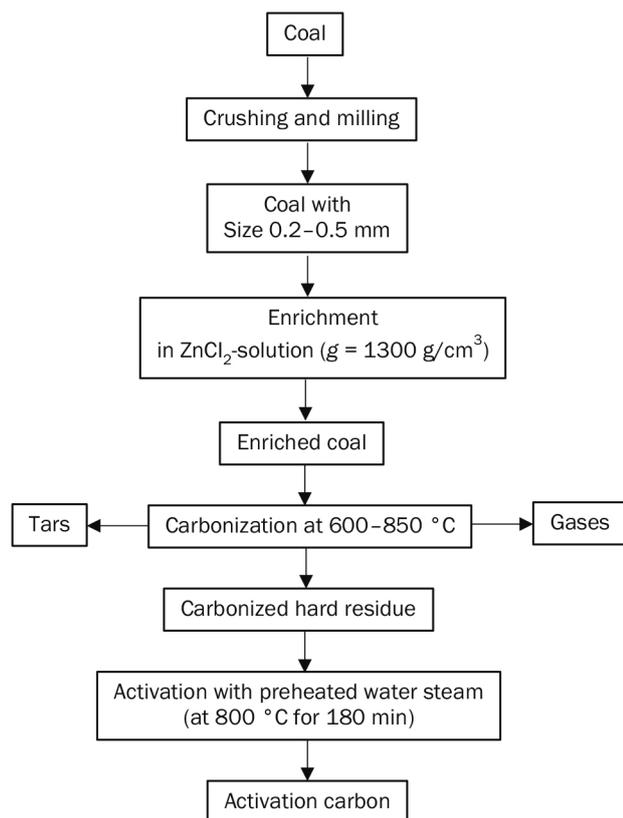


Fig. 9. Scheme for activated carbon preparation from some high rank Mongolian coals

Рис. 9. Схема получения активированного угля из некоторых высокосортных углей Монголии

development of the porosity structure and surface area.

The surface area (BET) determination results of the initial coal and its activated carbon samples from the Saikhav-Ovoo coal deposit in Nariin Saikhait show that the surface area of the activated carbon is 30 times higher than that of the initial coal from the Saikhav-Ovoo deposit.

Based on the research conducted, a reasonable technological scheme for the production of activated carbon from high-rank Mongolian coals has been developed (Figure 9).

The technological scheme for the production of coal-derived activated carbon consists of four main steps: crushing and milling, enrichment in heavy liquid, carbonization, and activation with preheated water steam.

CONCLUSIONS

1. The ultimate and proximate analyses of coal samples from the Tavan Tolgoi IV, Nariin Sukhait, and Saikhan-Ovoo deposits have been conducted in our laboratory in accordance with Mongolian national standards.

2. Based on ultimate and proximate analysis, the assessment of coals according to international classification has been conducted:

The Tavan Tolgoi IV coal is a high rank bituminous coking coal of KZh mark;

The Nariin Sukhait coal is a high rank bituminous coking coal of KZh mark;

The Saikhan-Ovoo coal is a high rank hard nonbituminous (anthracite) coal type of SS mark.

3. The yield of pyrolysis hard residue (carbonized coal) is high for the Saikhan-Ovoo, Tavan Tolgoi IV, and Nariin Sukhait coals, due to their high rank and greater thermostability of organic matter. The resulting hard residue (carbonized coal) takes the form of a porous material with meso and macro pores. Some pores may be filled with volatile substances that could not completely escape during pyrolysis. To achieve a high-quality adsorbent material with well-developed porosity, it is necessary to conduct additional processing, such as coal purification, carbonization, and activation of the resultant hard residue using heated water vapor.

4. The ash content of coals purified in a $ZnCl_2$ solution, compared to the ash of coals before purification, shows that the mineral matter content of the coals after enrichment is significantly decreased, nearly by half, in all samples.

5. Based on the carbonization, purification, and activation experiments of coal, a reasonable technological scheme for active carbon production has been developed.

6. The determined iodine number of activated carbons from purified and carbonized coals increases 5–17 times, and methylene blue adsorptions also increase 4–10 times compared to the pyrolysis hard residue of initial coal samples without purification and activation.

REFERENCES

1. Purevsuren B., Davaajav Ya., Erdenechimeg R. *Investigation of some big coal deposits in Mongolia: monograph*. Toonot print; 2010, 13 p. (In Mongolian).
2. Avid B., Purevsuren B., Temuujin J. Chapter 7. Bituminous coals of Mongolia: occurrence and characteristics. In: Acosta M.J. (ed.). *Advances in energy research*. Vol. 22. New York: Nova Science Publishers; 2015, p. 159-178.
3. Purevsuren B., Davaajav Y., Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M. Composition and technological properties of coals from Mongolian deposits. *Solid Fuel Chemistry*. 2012;46(3):149-152. DOI: 10.3103/S0361521912030123.
4. Purevsuren B., Davaajav Ya., Avid B., Dugarjav J., Batbileg S., Serikjan Kh., et al. Investigations on carbonization and activation of coals from Mongolia. In: *Energy technologies: conference book*. Seoul: Yonsei University; 2009, p. 180-185.
5. Fetisova O.Y., Kuznetsov P.N., Purevsuren B., Avid B. A kinetic study of the stepwise thermal decomposition of various coals from Mongolia. *Solid Fuel Chemistry*. 2021;55(1):1-7. DOI: 10.3103/S0361521921010031.
6. Kuznetsov P., Avid B., Kuznetsova L., Purevsuren B., Fan X., Ismagilov Z., et al. Thermal solvolysis of coals under mild conditions as an alternative way to produce aromatics for carbon materials. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource (ICCIUNR-2021)*. Atlantis Press; 2021, p. 98-107. DOI: 10.2991/ahcps.k.211004.015.
7. Purevsuren B., Batkhisig D., Batbileg S., Battsetseg M., Ankhtuya A., Jargalmaa S., et al. Investigation on characterization and pyrolysis of some coals from Mongolia. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource (ICCIUNR-2021)*. Atlantis Press; 2021, p. 118-127. DOI: 10.2991/ahcps.k.211004.017.
8. Kuznetsov P.N., Fetisova O.V., Kuznetsova L.I., Fan X., Avid B., Purevsuren B. Key peculiarities of the pyrolysis

behavior of different rank coals, and characterization of the pyrolysis products. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2022;4(2):137-147. DOI: 10.18321/ectj1326.

9. Kuznetsov P.N., Fetisova O.Yu., Kuznetsova L.I., Avid B., Purevsuren B. Insight into the key kinetic steps in the pyrolysis of coking and non-coking coals, characterization of the pyrolysis products. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2023;10(1):16. DOI: 10.1007/s40789-023-00574-9.

10. Jargalmaa S., Gerelmaa T., Baterdene E., Tsatsral G., Avid B., Purevsuren B., et al. Washability of coal seams IV and VIII of the Tavantolgoi deposit. *Natural Resources Research*. 2015;24(2):189-195. DOI: 10.1007/s11053-014-9245-9.

11. Jargalmaa S., Avid B., Purevsuren B., Shiirav G., Ilchgerel D., Namkhainorov J., et al. Kinetic study of thermal decomposition of Shivee-Ovoo and Tavan tolgoi coals. In: *Proceedings of International Conference on Applied Science and Engineering 2023 (ICASE 2023)*. Atlantis Press; 2023, p. 98-105. DOI: 10.2991/978-94-6463-330-6_13.

12. Ariunaa A., Purevsuren B., Narangerel J., Bazarov B.G., Erdenechimeg R., Bazarova J.G., Activated carbon of Nariin sukhait high rank bituminous coal. *BSU bulletin. Chemistry. Physics*. 2017;1:3-9. DOI: 10.18101/2306-2363-2017-1-3-9. EDN: ZRIVEJ.

13. Purevsuren B., Davaajav Y., Serikjan Kh., Batbileg S., Kuznetsov P.N. Composition and properties of coals from the Saikhan-Ovoo deposit in Mongolia. *Solid Fuel Chemistry*. 2010;44(4):238-242. DOI: 10.3103/S0361521910040051.

14. Purevsuren B., Davaazhav Ya., Serikzhan Kh., Batbileg S., Kuznetsov P. Investigation of the properties of coal from the Saikhan-Ovoo deposit of Mongolia. In: *Nefti, prirodnye bitумы, goryuchie slantsy, burye ugli Mongolii i sposoby ikh pererabotki: sbornik materialov po rezul'tatam*

issledovaniy, vypolnennykh v ramkakh integratsionnykh proektov SO RAN i MAN = Oil, natural bitumen, oil shale, brown coal of Mongolia and methods of their processing: collection of materials based on research results carried out within the framework of integration projects of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and the Mongolian Academy of Sciences. Ulaanbaatar: Toonot print; 2010, p. 82-88. (In Russian).

15. Ariunaa A., Narangerel J., Purevsuren B., Erdenechimeg R. Activated carbons from Mongolian coals by thermal treatment. *Mongolian Journal of Chemistry*. 2011;12:60-64. DOI: 10.5564/mjc.v12i0.174.

16. Batkhishig D., Purevsuren B., Lin Ch.-J., Sanjaa B., Ariunaa A. Preparation and characterization of activated carbons from different kind of coals. *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences*. 2020;60(3):25-31. DOI: 10.5564/pmas.v60i3.1422.

17. Purevsuren B., Liou Y.-H., Davaajav Y., Ariunaa A., Batbileg S., Avid B., et al. Investigation of adsorption of methylene blue from aqueous phase onto coal-based activated carbons. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*. 2017;40(4):355-360. DOI: 10.1080/02533839.2017.1308273.

18. Purevsuren B., Lin Ch.-J., Davaajav Y., Ariunaa A., Batbileg S., Avid B., et al. Adsorption isotherms and kinetics of activated carbons produced from coals of different ranks. *Water Science & Technology*. 2015;71(8):1189-1195. DOI: 10.2166/wst.2015.094.

19. Purevsuren B., Namkhainorov J., Batbileg S., Jargalmaa S. Investigation on characterization of different types of coals and preparation of coal-derived activated carbon. *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences*. 2024;64(4):13-27. DOI: 10.5564/pmas.v64i04.3979.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Purevsuren B., Davaajav Ya., Erdenechimeg R. Investigation of some big coal deposits in Mongolia: monograph. Toonot print, 2010. 13 p.

2. Avid B., Purevsuren B., Temuujiin J. Chapter 7. Bituminous coals of Mongolia: occurrence and characteristics // *Advances in energy research*. Vol. 22. / ed. M.J. Acosta. New York: Nova Science Publishers, 2015. P. 159-178.

3. Purevsuren B., Davaajav Y., Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M. Composition and technological properties of coals from Mongolian deposits // *Solid Fuel Chemistry*. 2012. Vol. 46, no. 3. P. 149-152. DOI: 10.3103/S0361521912030123.

4. Purevsuren B., Davaajav Ya., Avid B., Dugarjav J., Batbileg S., Serikjan Kh., et al. Investigations on carbonization and activation of coals from Mongolia // *Energy technologies: conference book*. Seoul: Yonsei University, 2009. P. 180-185.

5. Fetisova O.Y., Kuznetsov P.N., Purevsuren B., Avid B. A kinetic study of the stepwise thermal decomposition of various coals from Mongolia // *Solid Fuel Chemistry*. 2021. Vol. 55, no. 1. P. 1-7. DOI: 10.3103/S0361521921010031.

6. Kuznetsov P., Avid B., Kuznetsova L., Purevsuren B., Fan X., Ismagilov Z., et al. Thermal solvolysis of coals under mild conditions as an alternative way to produce aromatics for carbon materials // *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource (ICCIUNR-2021)*. Atlantis Press, 2021. P. 98-107. DOI: 10.2991/ahcps.k.211004.015.

7. Purevsuren B., Batkhishig D., Batbileg S., Battsetseg M.,

Ankhtuya A., Jargalmaa S., et al. Investigation on characterization and pyrolysis of some coals from Mongolia // *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource (ICCIUNR-2021)*. Atlantis Press, 2021. P. 118-127. DOI: 10.2991/ahcps.k.211004.017.

8. Kuznetsov P.N., Fetisova O.V., Kuznetsova L.I., Fan X., Avid B., Purevsuren B. Key peculiarities of the pyrolysis behavior of different rank coals, and characterization of the pyrolysis products // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2022. Vol. 4, no. 2. P. 137-147. DOI: 10.18321/ectj1326.

9. Kuznetsov P.N., Fetisova O.Yu., Kuznetsova L.I., Avid B., Purevsuren B. Insight into the key kinetic steps in the pyrolysis of coking and non-coking coals, characterization of the pyrolysis products // *International Journal of Coal Science & Technology*. 2023. Vol. 10, no. 1. P. 16. DOI: 10.1007/s40789-023-00574-9.

10. Jargalmaa S., Gerelmaa T., Baterdene E., Tsatsral G., Avid B., Purevsuren B., et al. Washability of coal seams IV and VIII of the Tavantolgoi deposit // *Natural Resources Research*. 2015. Vol. 24, no. 2. P. 189-195. DOI: 10.1007/s11053-014-9245-9.

11. Jargalmaa S., Avid B., Purevsuren B., Shiirav G., Ilchgerel D., Namkhainorov J., et al. Kinetic study of thermal decomposition of Shivee-Ovoo and Tavan tolgoi coals // *Proceedings of International Conference on Applied Science and Engineering 2023 (ICASE 2023)*. Atlantis Press, 2023. P. 98-105. DOI: 10.2991/978-94-6463-330-6_13.

12. Ariunaa A., Purevsuren B., Narangerel J., Bazarov B.G., Erdenechimeg R., Bazarova J.G., Activated carbon of Nariin sukhait high rank bituminous coal // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2017. N 1. С. 3–9. DOI: 10.18101/2306-2363-2017-1-3-9. EDN: ZRIVEJ.

13. Purevsuren B., Davaajav Y., Serikjan Kh., Batbileg S., Kuznetsov P.N. Composition and properties of coals from the Saikhan-Ovoo deposit in Mongolia // Solid Fuel Chemistry. 2010. Vol. 44, no. 4. P. 238–242. DOI: 10.3103/S0361521910040051.

14. Пурэвсүрэн Б., Даваажав Я., Серикжан Х., Батбилэг С., Кузнецов П. Исследование свойств угля месторождения Сайхан-Овоо Монголии // Нефти, природные битумы, горючие сланцы, бурые угли Монголии и способы их переработки: сборник материалов по результатам исследований, выполненных в рамках интеграционных проектов СО РАН и МАН. Улан-Батор: Тоонот принт, 2010. С. 82–88.

15. Ariunaa A., Narangerel J., Purevsuren B., Erdenechimeg R. Activated carbons from Mongolian coals by thermal treatment // Mongolian Journal of Chemistry. 2011. Vol. 12. P. 60–64. DOI: 10.5564/mjc.v12i0.174.

16. Batkhishig D., Purevsuren B., Lin Ch.-J., Sanjaa B., Ariunaa A. Preparation and characterization of activated carbons from different kind of coals // Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences. 2020. Vol. 60, no. 3. P. 25–31. DOI: 10.5564/pmas.v60i3.1422.

17. Purevsuren B., Liou Y.-H., Davaajav Y., Ariunaa A., Batbileg S., Avid B., et al. Investigation of adsorption of methylene blue from aqueous phase onto coal-based activated carbons // Journal of the Chinese Institute of Engineers. 2017. Vol. 40, no. 4. P. 355–360. DOI: 10.1080/02533839.2017.1308273.

18. Purevsuren B., Lin Ch.-J., Davaajav Y., Ariunaa A., Batbileg S., Avid B., et al. Adsorption isotherms and kinetics of activated carbons produced from coals of different ranks // Water Science & Technology. 2015. Vol. 71, no. 8. P. 1189–1195. DOI: 10.2166/wst.2015.094.

19. Purevsuren B., Namkhainorov J., Batbileg S., Jargalmaa S. Investigation on characterization of different types of coals and preparation of coal-derived activated carbon // Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences. 2024. Vol. 64, no. 4. P. 13–27. DOI: 10.5564/pmas.v64i04.3979.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Barnasan Purevsuren,

Dr. Sci., Academician, Head of the Laboratory,
Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolia Academy of Sciences,
4, Peace Ave., Ulaanbaatar, 13330,
Mongolia,
bpurevsuren.icct@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7959-0645>

Jargalsaikhan Namkhainorov,

Dr. Sci., Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolian Academy of Sciences,
4, Peace Ave., Ulaanbaatar, 13330,
Mongolia,
✉ namkhainorov1014@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9928-6226>

Sanjaa Batbileg,

Dr. Sci., Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolian Academy of Sciences,
4, Peace Ave., Ulaanbaatar, 13330,
Mongolia,
bilegsanjaa@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8633-1553>

Soninkhuu Jargalmaa,

Dr. Sci., Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolian Academy of Sciences,
4, Peace Ave., Ulaanbaatar, 13330,
Mongolia,
jsoninkhuu@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2407-4904>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пуревсүрэн Барнасан,

доктор наук, академик, заведующий лабораторией,
Институт химии и химической технологии
Монгольской академии наук,
13330, г. Улан-Батор, пр. Мира, корп. 4,
Монголия,
bpurevsuren.icct@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7959-0645>

Намхайноров Жаргалсайхан,

доктор наук, научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
Монгольской академии наук,
13330, г. Улан-Батор, пр. Мира, корп. 4,
Монголия,
✉ namkhainorov1014@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9928-6226>

Батбилэг Санжаа,

доктор наук, научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
Монгольской академии наук,
13330, г. Улан-Батор, пр. Мира, корп. 4,
Монголия,
bilegsanjaa@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8633-1553>

Жаргалмаа Сонинхүү,

доктор наук, научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
Монгольской академии наук,
13330, г. Улан-Батор, пр. Мира, корп. 4,
Монголия,
jsoninkhuu@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2407-4904>

Contribution of the authors

Barnasan Purevsuren – methodology, funding acquisition, project administration, supervision, validation, writing – editing.
Jargalsaikhan Namkhainorov – software, formal analysis, writing – original draft, investigation.
Sanjaa Batbileg – data curation, investigation.
Soninkhuu Jargalmaа – investigation, visualization.

Вклад авторов

Б. Пуревсурен – разработка методологии, получение финансирования, научное руководство, валидация результатов, редактирование рукописи, предоставление ресурсов.
Ж. Намхайноров – программное обеспечение, формальный анализ, написание – оригинальный черновик, расследование.
С. Батбилэг – курирование данных, проведение исследования.
С. Жаргалмаа – проведение исследования, визуализация.

Conflict of interest

Barnasan Purevsuren has been a member of the Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology Journal Editorial Board since 2018, but he was not involved in making decision about accepting the present article for publication. The article was subjected the Journal's review procedure. The authors did not report any other conflicts of interest.

Конфликт интересов

Б. Пуревсурен является членом редакционной коллегии журнала «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» с 2018 года, но не имеет отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах авторы не заявляли.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Information about the article

*The article was submitted 12.10.2024.
Approved after reviewing 23.11.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 12.10.2024.
Одобрена после рецензирования 23.11.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.*

Научная статья
УДК 543.05:628.31
EDN: QDBVYR
DOI: 10.21285/achb.959



Создание адсорбента на основе отработанного кизельгура для очистки воды от нефти

Е.Ю. Руденко

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева,
Москва, Российская Федерация

Аннотация. Известно, что отработанный кизельгур (диатомит, диатомовая земля), являющийся одним из основных отходов пивоваренного производства, можно использовать в качестве адсорбента для очистки воды от сырой нефти. Термическая и химическая модификация этого отхода пивоварения увеличивает его нефтеемкость. Целью проведенного исследования являлось получение сорбента для очистки воды от нефти на основе различных модификаций отработанного кизельгура. Предварительные исследования показали, что на процесс модификации отработанного диатомита влияют химическая природа и концентрация модифицирующего вещества, температура и продолжительность воздействия. Щелочная модификация отработанного кизельгура эффективнее, чем кислотная, наибольшее влияние на нефтеемкость оказывает модификация раствором гидроксида натрия. Максимальной нефтеемкостью обладает отработанный диатомит, модифицированный 1,5 М раствором гидроксида натрия при температуре 75 °С в течение 120 мин. Для оптимизации методики получения адсорбента, применяемого для очистки воды от нефти, на основании данных предварительных опытов с помощью системы статистического анализа Statistica 10.0 был построен полный факторный план эксперимента и проведены дополнительные опыты. Анализ карты Парето стандартизированных эффектов показал, что на процесс модификации отработанного кизельгура достоверно влияют концентрация модифицирующего реагента и температура проведения процесса модификации, поэтому для получения адсорбента, применяемого для очистки воды от нефти, наиболее оптимальной и эффективной является методика модификации 1,5 М раствором гидроксида натрия при температуре 75 °С в течение 30 мин.

Ключевые слова: вода, очистка, сорбция, нефтеемкость, отработанный кизельгур

Для цитирования: Руденко Е.Ю. Создание адсорбента на основе отработанного кизельгура для очистки воды от нефти // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 104–111. DOI: 10.21285/achb.959. EDN: QDBVYR.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Creation of an adsorbent from spent diatomaceous earth tailored to purify water from oil

Elena Yu. Rudenko

Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy,
Moscow, Russian Federation

Abstract. It is known that spent diatomaceous earth (diatomite; kieselguhr), one of the main waste products from the beer filtration process, can be used as an adsorbent to purify water from crude oil. The thermal and chemical modification of this waste product increases its oil capacity. The conducted study was aimed at obtaining a sorbent tailored to purify water from oil using different modifications of spent diatomaceous earth. Preliminary studies revealed that the modification of spent diatomaceous earth is affected by the chemical nature and concentration of the modifying agent, as well as the temperature and duration of exposure. Alkaline modification of spent diatomaceous earth is more effective than acid modification; modification with sodium hydroxide solution produces the greatest effect on oil

© Руденко Е.Ю., 2025

capacity. The maximum oil capacity is exhibited by spent diatomaceous earth modified with 1.5 M sodium hydroxide solution at 75 °C for 120 min. In order to optimize the procedure for obtaining an adsorbent suitable for purifying water from oil, a full factorial design was implemented on the basis of preliminary experimental data using Statistica 10.0, and additional experiments were conducted. An analysis of Pareto charts of standardized effects revealed that the modification process of spent diatomaceous earth is significantly affected by the modifying reagent concentration and the modification process temperature. Therefore, modification with 1.5 M sodium hydroxide solution at 75 °C for 30 min is the most optimal and effective procedure for obtaining an adsorbent suitable for purifying water from oil.

Keywords: water, purification, sorption, oil capacity, spent diatomaceous earth

For citation: Rudenko E.Yu. Creation of an adsorbent from spent diatomaceous earth tailored to purify water from oil. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):104-111. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.959. EDN: QDBVYR.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение масштабов промышленного производства и требований к качеству воды вызывает необходимость постоянного поиска более эффективных средств удаления различных загрязнений из природных и сточных вод. Нефтезагрязнение отличается от других антропогенных влияний тем, что оно оказывает не постоянное, а так называемое залповое воздействие на окружающую среду, вызывая ее быструю ответную реакцию. Во всех мероприятиях, связанных с ликвидацией загрязнений и восстановлением экосистем, необходимо придерживаться главного принципа: не нанести экосистемам больший вред, чем тот, что уже вызвало загрязнение. Среди методов, успешно используемых для решения этой проблемы, одним из самых эффективных является очистка воды методом сорбции. Преимущества метода сорбции заключаются в возможности удаления загрязнений чрезвычайно разнообразной природы фактически до любой остаточной концентрации независимо от их химической стабильности, отсутствии вторичных загрязнений и возможности управления процессом очистки [1–3].

При сорбционной очистке воды происходит удержание и связывание загрязняющего вещества на поверхности или в объеме твердого материала с развитой или специфической поверхностью, например с поверхностью активных углей. В качестве сорбентов вместо довольно дорого активированного угля предпочитают использовать большое количество природных минеральных и органических веществ и материалов [3], которые часто являются побочными продуктами и отходами различных видов хозяйственной деятельности человека. В настоящее время они создают большое количество проблем, связанных с утилизацией, из-за больших объемов образования, особенностей химического состава и физических свойств. Применение побочных продуктов и отходов позволит создать дешевые адсорбенты для очистки воды от различных загрязнений при разумных расходах на их производство и реализацию процесса удаления загрязняющих веществ.

Кизельгур, также известный как диатомит, диатомовая земля, широко применяют в пивоваренной промышленности для фильтрации готового пива. В последние годы в связи с быстрым развитием пивоварения количество кизельгуровых отходов значительно увеличилось [4–6]. Регенерация, переработка и утилизация отработанного кизельгура является серьезной экологической, санитарной и экономической проблемой во всем мире [1, 2]. Лишь небольшое количество отработанного кизельгура регенерируют [7] или повторно используют для производства текстиля [8] и строительных материалов – цемента [9],

бетона [9–11], кирпичей [12], уничтожения насекомых-вредителей злаковых и бобовых культур [13], удобрения почвы [14]. В настоящее время активно развивается новое направление утилизации отработанного кизельгура – создание адсорбентов для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов [15, 16], нефти [17] и органических красителей [4, 18–21].

Цель проведенного исследования заключалась в разработке методики создания адсорбента для очистки воды от нефти на основе отработанного кизельгура.

К задачам исследования относилось: проведение модификации отработанного кизельгура различными химическими веществами с изменением концентрации оптимального модифицирующего вещества, температуры и продолжительности воздействия для создания адсорбента, очищающего воду от нефти; оптимизация методики получения адсорбента из модифицированного отработанного кизельгура, применяемого для очистки воды от нефти, на основании данных предварительных опытов с помощью системы статистического анализа Statistica 10.0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись отработанный кизельгур, полученный на одном из крупных пивоваренных предприятий Самарской области, а также сырая нефть средней плотности. Влажный кизельгур высушивали при температуре 105 °C в сушильном шкафу ПЭ-4610 («Экоприбор», Россия) до постоянной массы. Сухой отработанный кизельгур растирали в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком и использовали для проведения дальнейших исследований.

Для улучшения сорбционных свойств в отношении сырой нефти проводили модификации отработанного кизельгура на магнитной мешалке C-MAG HS 7 (IKA, Германия) различными химическими веществами в разных условиях проведения экспериментов.

Для выбора наиболее эффективного химического соединения, используемого в качестве модификатора, к навескам отработанного кизельгура массой по 10 г каждая приливали по 100 мл 1 М растворов кислот (серной, соляной, фосфорной и азотной), щелочей (гидроксидов калия и натрия), аммиака, пероксида водорода. Модификацию проводили в течение 60 мин при температуре 30 °C и частоте вращения 200 об/мин.

Для исследования влияния концентрации модифицирующего вещества на сорбционные свойства к навескам отработанного кизельгура массой по 10 г каждая приливали по 100 мл 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 М растворов наиболее эффективного модифицирующего

вещества. Модификацию проводили в течение 60 мин при температуре 30 °С и частоте вращения 200 об/мин.

Для определения влияния температуры модификации на сорбционные свойства к навескам отработанного кизельгура массой по 10 г каждая приливали по 100 мл раствора наиболее эффективного модифицирующего вещества оптимальной концентрации. Модификацию проводили в течение 60 мин при температурах 30, 45, 60, 75, 90 °С и частоте вращения 200 об/мин.

Для изучения влияния продолжительности воздействия вещества-модификатора на сорбционные свойства к навескам отработанного кизельгура массой по 10 г каждая приливали по 100 мл раствора наиболее эффективного модифицирующего вещества оптимальной концентрации. Модификацию проводили в течение 30, 60, 90, 120 мин при оптимальной температуре и частоте вращения 200 об/мин.

Для оптимизации методики получения сорбента из модифицированного отработанного кизельгура с целью очистки сточных вод от сырой нефти использовали систему статистического анализа Statistica 10.0, в которой для построения трехуровневого полного факторного плана эксперимента потребовалось проведение дополнительных опытов. При постановке дополнительных опытов к навескам отработанного кизельгура массой по 10 г каждая приливали по 100 мл 0,5, 1,5, 2,0 М раствора NaOH. Модификацию проводили в течение 30, 60 и 90 мин при температурах 60, 75 и 90 °С с частотой вращения 200 об/мин.

После проведения процесса модификации отработанный кизельгур промывали 10 раз, каждый раз используя по 100 мл дистиллированной воды, воду отделяли отстаиванием с последующей декантацией (сливанием с осадка). Промытый модифицированный кизельгур высушивали в фарфоровых чашках в сушильном шкафу ПЭ-4610 при температуре 105 °С до постоянной массы и использовали для проведения опытов по определению нефтеемкости. Немодифицированный отработанный кизельгур, высушенный при 105 °С, использовали в качестве контрольного образца.

Нефтеемкость отработанного кизельгура определяли по ТУ 214-10942238-03-95 [3]. При подготовке к испытанию из медной сетки вырезали квадраты размером 8×8 см, края квадратов загибали и делали отбортовку высотой 1 см, из кальки вырезали прокладки под сетки. На дно латунной сетки выкладывали кальку размером 7×7 см таким образом, чтобы бумага покрывала только дно сетки, не затрагивая ее края. В ходе холостого испытания взвешивали подготовленные сетки с отбортовкой и калькой внутри (масса $M_{сет.г}$ г), а также прокладку из кальки (масса $M_{пр.}$ г), прокладку из кальки оставляли на весаж; сетку погружают в нефть или нефтепродукт, выдерживают 10–15 мин, давали стечь избытку нефти и производили взвешивание на прокладке (масса $M_{н.г}$ г). Массу нефти, удерживаемой сеткой ($M_{Hсет.г}$ г), вычисляли по формуле

$$M_{Hсет.г} = M_{H} - M_{сет.г} - M_{пр.}$$

Измерение проводили три раза, каждый раз промывая сетку бензином, высушивая ее и заменяя прокладку. Вычисляли среднее арифметическое значение.

При измерении сорбционной способности на чистую сетку помещали 5 г сорбента (масса $M_{Сорб.г}$ г), на сорбент

сверху наливали нефть до насыщения сорбента, избытку нефти давали стечь, сетку с насыщенным сорбентом взвешивали на прокладке (масса $M_{Hсорб.г}$ г). Массу нефти, поглощенной сорбентом ($M_{Hпогл.г}$ г), рассчитывали по формуле

$$M_{Hпогл.г} = M_{Hсорб.г} - M_{Hсет.г}$$

Нефтеемкость немодифицированного и модифицированного отработанного кизельгура (HE , г/г) определяли по формуле

$$HE = M_{Hпогл.г} / M_{Сорб.г}$$

Опыты проводили в трехкратной повторности, исследования каждой пробы осуществляли в трех повторностях. Математическую обработку результатов осуществляли с применением программы Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты лабораторных исследований влияния различных веществ на нефтеемкость отработанного кизельгура представлены на рис. 1.

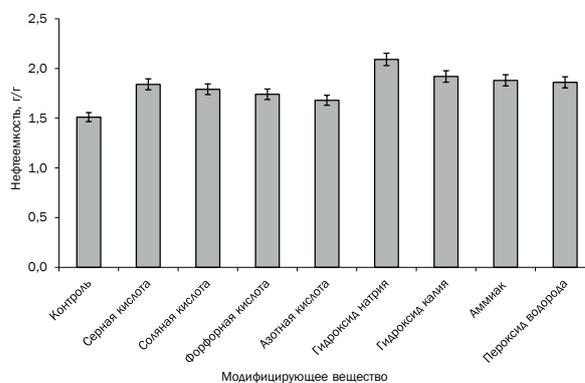


Рис. 1. Зависимость нефтеемкости отработанного кизельгура от вещества, применяемого для его модификации

Fig. 1. Oil capacity of spent diatomaceous earth versus modifying agent

Наибольшее влияние на нефтеемкость оказывает модификация отработанного кизельгура раствором гидроксида натрия, позволяющая увеличить процесс адсорбции нефти в 1,38 раза относительно этого же показателя у немодифицированного отработанного кизельгура. Наименьшее влияние на нефтеемкость оказывает модификация отработанного кизельгура раствором азотной кислоты, позволяющая увеличить нефтеемкость в 1,15 раза относительно контроля.

Полученные результаты можно объяснить тем, что химические реагенты способствуют увеличению площади поверхности и повышают количество функциональных групп на ней за счет расщирения и освобождения существующих пор, формирования новых пор в результате очистки кизельгура от загрязнений и примесей. Увеличение объема и количества пор приводит к возрастанию общей площади поверхности отработанного кизельгура, что, в свою очередь, увеличивает количество мест, доступных для адсорбции, и, следовательно, нефтеемкость, которая позволяет извлечь больше нефти при очистке воды.

В связи с тем, что нефтеемкость максимально увеличилась обработка отработанного кизельгура гидроксидом

натрия, в дальнейших опытах в роли модифицирующего реагента был использован именно он.

Исследование влияния концентрации модифицирующего вещества на сорбционные свойства отработанного кизельгура в отношении сырой нефти показало, что с увеличением концентрации модифицирующего вещества нефтеемкость модифицированного отработанного кизельгура сначала возрастает, а затем начинает снижаться (рис. 2). Наибольшей нефтеемкостью, составляющей 2,3 г/г, обладает отработанный кизельгур, модифицированный 1,5 М раствором гидроксида натрия.

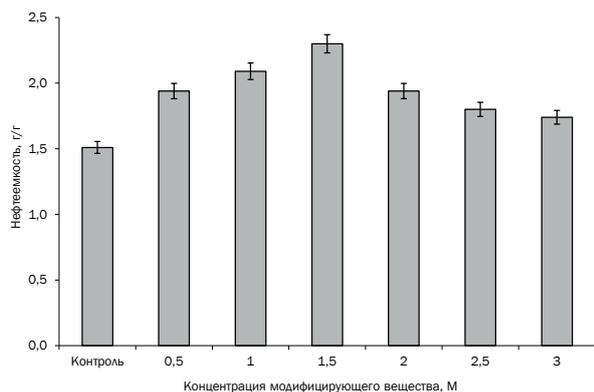
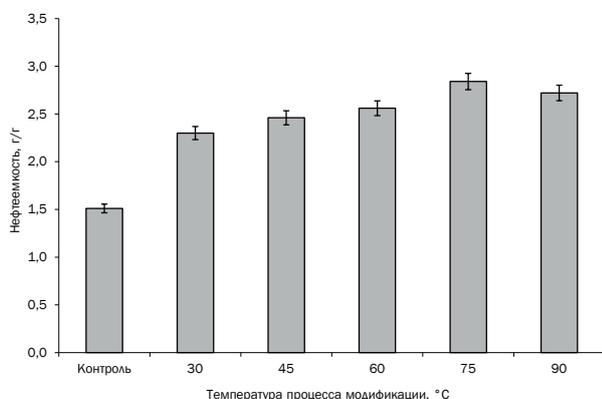


Рис. 2. Зависимость нефтеемкости отработанного кизельгура от концентрации гидроксида натрия, применяемого для его модификации

Fig. 2. Oil capacity of spent diatomaceous earth versus sodium hydroxide solution concentration

Изучение воздействия температуры проведения процесса модификации на нефтеемкость отработанного кизельгура показало, что с увеличением температуры проведения процесса модификации до 75 °С нефтеемкость модифицированного отработанного кизельгура возрастает до 2,84 г/г, а затем начинает снижаться (рис. 3).

При увеличении продолжительности проведения процесса модификации нефтеемкость отработанного кизельгура постепенно увеличивается (см. рис. 3). Наибольшая нефтеемкость, составляющая 3,14 г/г, обнаружена у отработанного кизельгура, модифици-



a

рованного 1,5 М раствором гидроксида натрия при температуре 75 °С в течение 120 мин.

В целом проведенные исследования показали, что максимальная нефтеемкость отработанного кизельгура наблюдается в результате проведения процесса его модификации 1,5 М раствором гидроксида натрия при температуре 75 °С в течение 120 мин.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при воздействии щелочи исходные поры природного кизельгура очистились от органических веществ пива, увеличилась шероховатость поверхности обрабатываемого материала и количество возможных реакционных центров.

Для оптимизации методики получения адсорбента из модифицированного отработанного кизельгура, применяемого для очистки воды от нефти, на основании данных предварительных опытов с помощью системы статистического анализа Statistica 10.0 был построен полный факторный план эксперимента (таблица).

Полный факторный план эксперимента по модификации отработанного кизельгура

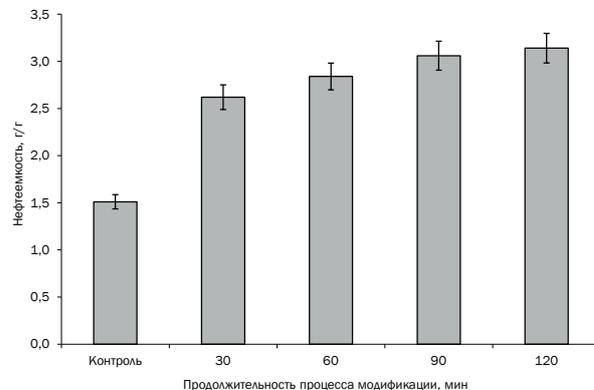
Full factorial design of experiment on spent diatomaceous earth modification

Номер опыта	Фактор		Отклик	
	T, °C	C, М	τ, мин	Y, г/г
1	60	0,5	30	2,28
2	60	1,5	90	2,60
3	60	2,5	60	2,52
4	75	0,5	90	2,48
5	75	1,5	60	2,84
6	75	2,5	30	2,64
7	90	0,5	60	2,36
8	90	1,5	30	2,65
9	90	2,5	90	2,42

Примечание. T – температура проведения процесса модификации; C – концентрация модифицирующего реагента; τ – продолжительность процесса модификации; Y – нефтеемкость.

Поверхность отклика полученной математической модели описывает уравнение

$$Y = 2,53 + 0,12T + 0,26C + 0,09\tau + 0,28T^2 + 0,34C^2 + 0,16\tau^2.$$



b

Рис. 3. Зависимость нефтеемкости отработанного кизельгура от температуры (а) и продолжительности (б) его модификации

Fig. 3. Oil capacity of spent diatomaceous earth versus temperature (a) and duration of exposure (b)

Адекватность полученного уравнения подтверждается нормальным вероятностным графиком распределения остатков и диаграммой рассеяния наблюдаемых и предсказанных значений (рис. 4).

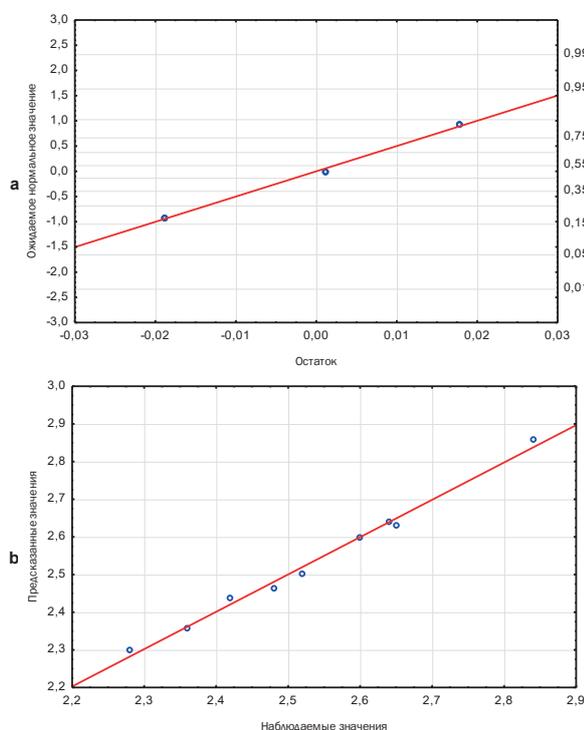


Рис. 4. Нормальный вероятностный график распределения остатков (а) и диаграмма рассеяния наблюдаемых и предсказанных значений (б)

Fig. 4. Normal probability plot of residual allocation (a) and scattering diagram of the observable and predicted values (b)

Графические интерпретации полученной математической модели представлены на рис. 5–7.

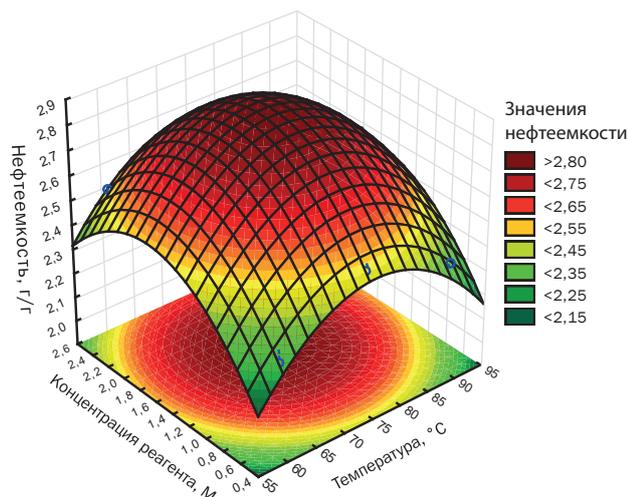


Рис. 5. Поверхность отклика зависимости нефтеёмкости отработанного кизельгура от концентрации модифицирующего реагента и температуры проведения процесса модификации

Fig. 5. Response surface of the dependence of oil capacity of spent diatomaceous earth on the modifying agent concentration and the temperature of exposure

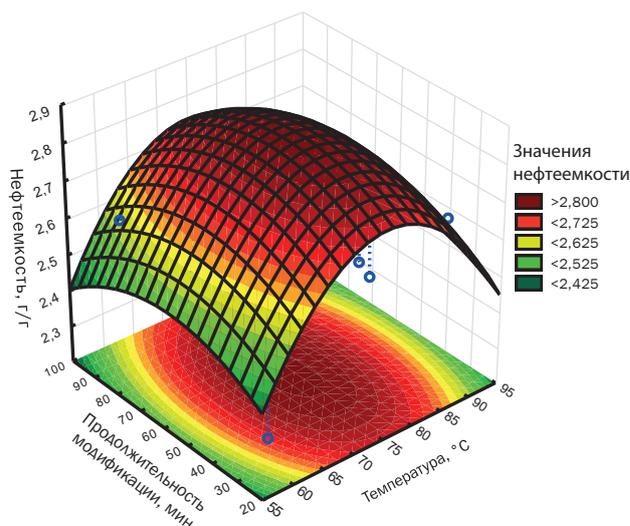


Рис. 6. Поверхность отклика зависимости нефтеёмкости отработанного кизельгура от температуры и продолжительности проведения процесса модификации

Fig. 6. Response surface of the dependence of oil capacity of spent diatomaceous earth on the temperature and duration of exposure

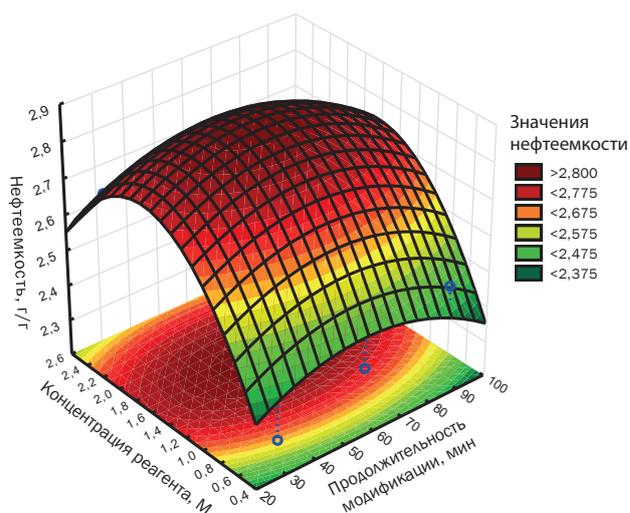


Рис. 7. Поверхность отклика зависимости нефтеёмкости отработанного кизельгура от концентрации модифицирующего реагента и продолжительности проведения процесса модификации

Fig. 7. Response surface of the dependence of oil capacity of spent diatomaceous earth on the modifying agent concentration and duration of exposure

Анализ профилей предсказанных значений и функций желательности (рис. 8) показал, что для оптимального проведения процесса модификации отработанного кизельгура с целью получения адсорбента для очистки воды от нефти концентрация модифицирующего вещества (NaOH) должна быть 1,5 М, температура проведения процесса модификации должна составлять 75 °С, продолжительность процесса модификации – 60 мин.

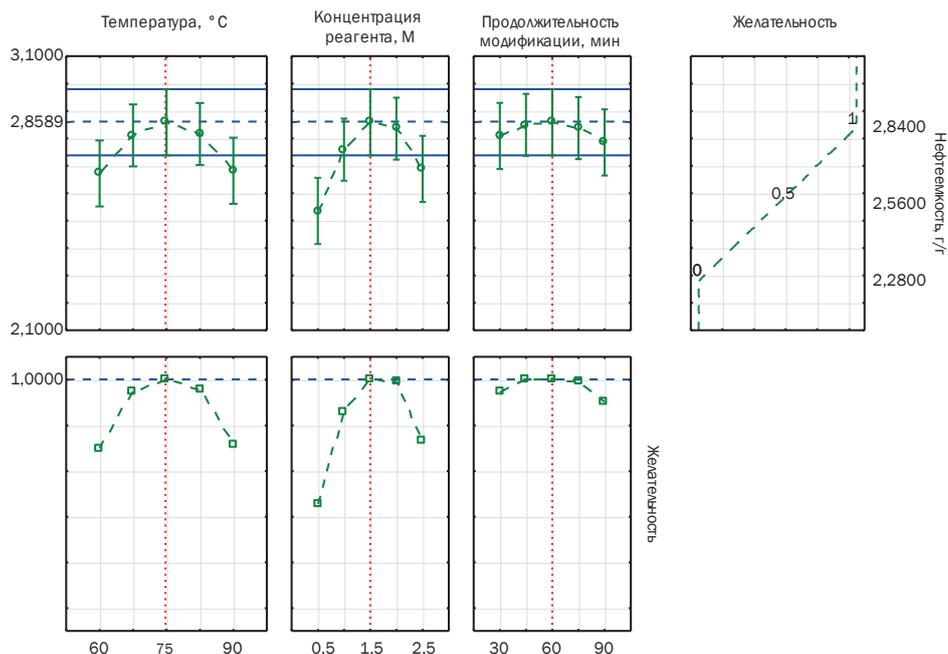


Рис. 8. Профили предсказанных значений и функций желательности
Fig. 8. Profiles of the predicted values and desirability functions

Анализ карты Парето стандартизированных эффектов (рис. 9) показал, что на процесс модификации отработанного кизельгура достоверно влияют концентрация модифицирующего реагента и температура проведения процесса модификации, поэтому при модификации отработанного кизельгура с целью получения адсорбента для очистки воды от нефти продолжительность проведения процесса модификации можно пренебречь.

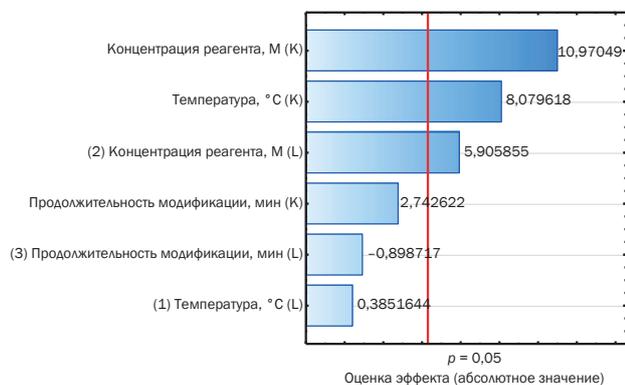


Рис. 9. Карта Парето стандартизированных эффектов
Fig. 9. Card of Pareto of the standardized effects

Исходя из соображений экономической целесообразности, чем меньше будет составлять продолжительность проведения процесса модификации, тем дешевле будет стоить и больше доступность для потребителей адсорбента для очистки воды от нефти, полученного из отработанного кизельгура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования было выявлено, что с целью получения сорбента для очистки воды от нефти модификация отработанного кизельгура щелочами предпочтительнее, чем обработка его кислотами. Наибольшее влияние на нефтеемкость отработанного кизельгура оказывает его обработка раствором гидроксида натрия, наименьшее – раствором азотной кислоты. На процесс модификации отработанного кизельгура влияют концентрация реагента и температура проведения процесса. Сорбент для очистки воды от нефти можно получить в ходе модификации 10 г отработанного кизельгура 100 мл 1,5 М раствора гидроксида натрия на магнитной мешалке в течение 30 мин при температуре 75 °С и частоте вращения 200 об/мин с последующим промыванием дистиллированной водой и высушиванием при температуре 105 °С до постоянной массы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review // Sustainable Materials and Technologies. 2016. Vol. 9. P. 10–40. DOI: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 157, no. 2-3. P. 277–296. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.007.

- Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.
- Ma T., Wu Y., Liu N., Wu Y. Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: adsorption performance and mechanism studies // Polyhedron. 2020. Vol. 175. P. 114227. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114227.
- Ashraf A., Ramamurthy R., Rene E.R. Wastewater

treatment and resource recovery technologies in the brewery industry: current trends and emerging practices // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2021. Vol. 47. P. 101432. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101432.

6. Olajire A.A. The brewing industry and environmental challenges // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 256. P. 102817. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.102817.

7. Gong X., Tian W., Bai J., Qiao K., Zhao J., Wang L. Highly efficient deproteinization with an ammonifying bacteria *Lysinibacillus fusiformis* isolated from brewery spent diatomite // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2019. Vol. 127, no. 3. P. 326–332. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.08.004.

8. Shih Y.-F., Wang C.-H., Tsai M.-L., Jehng J.-M. Shape-stabilized phase change material/nylon composite based on recycled diatomite // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 242. P. 122498. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122498.

9. Adesanya E., Perumal P., Luukkonen T., Yliniemi J., Ohenoja K., Kinnunen P., Illikainen M. Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: a review of side-stream based activators // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 286. P. 125558. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125558.

10. Okeyinka O.M., Oloke D.A., Adebisi W.A., Ayinoluwa G.M. Investigation into the applicability of brewery sludge residue-ash as a base material for geopolymer concrete // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 223. P. 28–32. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.214.

11. Domínguez-Santos D., Letelier V., Muñoz P. Seismic capacity of 2- and 3-storey RC buildings with eco-concrete made by using residues for replacing natural aggregates // *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 28. P. 101086. DOI: 10.1016/j.jobe.2019.101086.

12. Al-Fakih A., Mohammed B.S., Liew M.S., Nikbakht E. Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks: an update review // *Journal of Building Engineering*. 2019. Vol. 21. P. 37–54. DOI: 10.1016/j.jobe.2018.09.023.

13. Wille C.L., Wille P.E., Rosa J.M., Boff M.I.C., Franco C.R. Efficacy of recovered diatomaceous earth from brewery to control *Sitophilus zeamais* and *Acanthoscelides obtectus* // *Journal of Stored Products Research*. 2019. Vol. 83. P. 254–260. DOI: 10.1016/j.jspr.2019.07.004.

14. Tesfahun W., Zerfu A., Shumuye M., Abera G., Kidane A.,

Astatkie T. Effects of brewery sludge on soil chemical properties, trace metal availability in soil and uptake by wheat crop, and bioaccumulation factor // *Heliyon*. 2021. Vol. 7, no. 1. P. e05989. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05989.

15. Руденко Е.Ю., Бахарев В.В., Муковнина Г.С., Макарова А.А., Бейбулатов С.Ю., Макеева Е.Н. [и др.]. Влияние различных способов термохимической активации отработанного кизельгура на процесс очистки сточных вод от меди // *Экология промышленного производства*. 2017. N 1. С. 18–21. DOI: 10.52190/2073-2589_2022_1_18. EDN: XXRUUV.

16. Руденко Е.Ю., Бейбулатов С.Ю., Муковнина Г.С., Бахарев В.В. Влияние различных веществ на модификацию отработанного кизельгура, используемого для удаления свинца из сточных вод // *Экология и промышленность России*. 2020. Т. 24. N 1. С. 19–23. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-1-19-23. EDN: FCJWIU.

17. Руденко Е.Ю., Макеева Е.Н., Ващенко В.В., Бахарев В.В., Муковнина Г.С., Ермаков В.В. Влияние способов модификации на свойства отработанного кизельгура, используемого для удаления нефти из сточных вод // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. N 1. С. 20–25. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-1-20-25. EDN: YSZPNR.

18. Semião M.A., Haminiuk C.W.I., Maciel G.M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160 // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8, no. 1. P. 103617. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103617.

19. Tao X., Wu Y., Sha H. Cuprous oxide-modified diatomite waste from the brewery used as an effective adsorbent for removal of organic dye: adsorption performance, kinetics and mechanism studies // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2018. Vol. 229. P. 322. DOI: 10.1007/s11270-018-3977-9.

20. Tsai W.-T., Hsu H.-C., Su T.-Y., Lin K.-Y., Lin C.-M. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 154, no. 1-3. P. 73–78. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.107.

21. Tsai W.-T., Hsien K.-J., Lai C.-W. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004. Vol. 43, no. 23. P. 7513–7520. DOI: 10.1021/ie0400651.

REFERENCES

1. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016;9:10-40. DOI: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.

2. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157(2-3):277-296. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.007.

3. Kamenshchikov F.A., Bogomolny Ye.I. Oil sorbent products. Moscow – Izhevsk: Institute of Computer Science; 2003, 268 p. (In Russian).

4. Ma T., Wu Y., Liu N., Wu Y. Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: adsorption performance and mechanism studies. *Polyhedron*. 2020;175:114227. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114227.

5. Ashraf A., Ramamurthy R., Rene E.R. Wastewater treatment and resource recovery technologies in the brewery industry: current trends and emerging practices. *Sustainable*

Energy Technologies and Assessments. 2021;47:101432. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101432.

6. Olajire A.A. The brewing industry and environmental challenges. *Journal of Cleaner Production*. 2020;256:102817. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.102817.

7. Gong X., Tian W., Bai J., Qiao K., Zhao J., Wang L. Highly efficient deproteinization with an ammonifying bacteria *Lysinibacillus fusiformis* isolated from brewery spent diatomite. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2019;127(3):326-332. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.08.004.

8. Shih Y.-F., Wang C.-H., Tsai M.-L., Jehng J.-M. Shape-stabilized phase change material/nylon composite based on recycled diatomite. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;242:122498. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122498.

9. Adesanya E., Perumal P., Luukkonen T., Yliniemi J., Ohenoja K., Kinnunen P., Illikainen M. Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: a review of side-stream based activators. *Journal of Cleaner Production*. 2021;286:125558. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125558.

10. Okeyinka O.M., Oloke D.A., Adebisi W.A., Ayinuola G.M. Investigation into the applicability of brewery sludge residue-ash as a base material for geopolymers. *Construction and Building Materials*. 2019;223:28-32. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.214.

11. Domínguez-Santos D., Letelier V., Muñoz P. Seismic capacity of 2- and 3-storey RC buildings with eco-concrete made by using residues for replacing natural aggregates. *Journal of Building Engineering*. 2020;28:101086. DOI: 10.1016/j.job.2019.101086.

12. Al-Fakih A., Mohammed B.S., Liew M.S., Nikbakht E. Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks: an update review. *Journal of Building Engineering*. 2019;21:37-54. DOI: 10.1016/j.job.2018.09.023.

13. Wille C.L., Wille P.E., Rosa J.M., Boff M.I.C., Franco C.R. Efficacy of recovered diatomaceous earth from brewery to control *Sitophilus zeamais* and *Acanthoscelides obtectus*. *Journal of Stored Products Research*. 2019;83:254-260. DOI: 10.1016/j.jspr.2019.07.004.

14. Tesfahun W., Zerfu A., Shumuye M., Abera G., Kidane A., Astatkie T. Effects of brewery sludge on soil chemical properties, trace metal availability in soil and uptake by wheat crop, and bioaccumulation factor. *Heliyon*. 2021;7(1):e05989. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05989.

15. Rudenko E.Yu., Bakharev V.V., Mukovnina G.S., Makarova A.A., Beybulatov S.Yu., Makeeva E.N., et al. Influence of various means of thermochemical activation of the fulfilled kieselguhr on process of sewage treatment from copper. *Industrial ecology*. 2017;1:18-21. (In Russian). DOI: 10.52190/2073-2589_2022_1_18. EDN: XXRUUV.

16. Rudenko E.Yu., Beibulatov S.Yu., Mukovnina G.S., Bakharev V.V. The effect of various substances on the modification of spent kieselguhr used to remove lead from wastewater. *Ecology and Industry of Russia*. 2020;24(1):19-23. (In Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-1-19-23. EDN: FCJWIU.

17. Rudenko E.Yu., Makeeva E.N., Vaschenko V.V., Bakharev V.V., Mukovnina G.S., Ermakov V.V. How the modifying methods influence over the properties of waste kieselguhr used for removing oil from waste waters. *Ecology and Industry of Russia*. 2019;23(1):20-25. (In Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2019-1-20-25. EDN: YSZPNR.

18. Semião M.A., Haminiuk C.W.I., Maciel G.M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(1):103617. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103617.

19. Tao X., Wu Y., Sha H. Cuprous oxide-modified diatomite waste from the brewery used as an effective adsorbent for removal of organic dye: adsorption performance, kinetics and mechanism studies. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2018;229:322. DOI: 10.1007/s11270-018-3977-9.

20. Tsai W.-T., Hsu H.-C., Su T.-Y., Lin K.-Y., Lin C.-M. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):73-78. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.107.

21. Tsai W.-T., Hsien K.-J., Lai C.-W. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004;43(23):7513-7520. DOI: 10.1021/ie0400651.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Руденко Елена Юрьевна,

д.б.н., доцент, профессор,
Российский государственный аграрный
университет – МСХА имени К.А. Тимирязева,
127434, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49,
Российская Федерация,
e_rudenko@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2701-9225>

Вклад автора

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

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 19.11.2024.
Одобрена после рецензирования 25.12.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Elena Yu. Rudenko,

Dr. Sci. (Biology), Associate Professor, Professor,
Russian State Agrarian University –
Moscow Timiryazev Agricultural Academy,
49, Timiryazevskaya St., Moscow, 127434,
Russian Federation,
e_rudenko@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2701-9225>

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.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

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

Information about the article

The article was submitted 19.11.2024.
Approved after reviewing 25.12.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 542.06:544.344.01
EDN: UTPISA
DOI: 10.21285/achb.965



Гелеобразование в водных растворах оксиэтилированных нонилфенолов

В.И. Жолнеркевич✉, А.О. Шрубок

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Целью исследования являлось установление условий образования гель-структуры для систем вода – оксиэтилированный нонилфенол и вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель. В ходе проведенной работы был выполнен анализ научно-технической литературы по проблемам применения поверхностно-активных веществ в экстракционных процессах. Показано, что перспективными экстракционными системами являются системы, содержащие неионогенные поверхностно-активные вещества. Изучено влияние концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ и температуры на образование гель-структуры в водных растворах. Рассмотрена проблема применения оксиэтилированных нонилфенолов в гель-экстракции. Визуально-политермическим методом получены фазовые диаграммы для систем вода – неонол АФ 9-6 и вода – неонол АФ 9-6 – сульфат натрия. Установлены условия гелеобразования для систем вода – неонол АФ 9-6 и вода – неонол АФ 9-6 – сульфат натрия. Показано, что для образования геля в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-6) концентрация поверхностно-активного вещества должна превышать 25 масс.%. Установлено, что для образования гель-структуры при более низких концентрациях неанола АФ 9-6 необходимо вводить высаливатель – сульфат натрия. Получены фазовые диаграммы систем вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия в области температур 20–65 °С. Установлено, что гель-структура образуется при соотношении оксиэтилированного нонилфенола и сульфата натрия, равном 3:1 по массе. Показано, что минимальная концентрация неанола АФ 9-6 и сульфата натрия для гелеобразования составляет 15 и 5 масс.%, соответственно. Увеличение концентрации неанола АФ 9-6 и сульфата натрия до 24 и 8 масс.% соответственно приводит к снижению температуры гелеобразования до 46 °С.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, высаливатель, фазовая диаграмма, оксиэтилированный нонилфенол, гелеобразование

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант ГБ 24-042 «Разработка способа переработки отработанных моторных масел с целью получения экологически безопасных масел-мягчителей для резинотехнической промышленности»).

Для цитирования: Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О. Гелеобразование в водных растворах оксиэтилированных нонилфенолов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 112–118. DOI: 10.21285/achb.965. EDN: UTPISA.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Gelation in the aqueous solutions of oxyethylated nonylphenols

Veronika I. Zholnerkevich✉, Alexandra O. Shrubok

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The study was aimed at ascertaining gelation conditions for the systems water – oxyethylated nonylphenol and water – oxyethylated nonylphenol – salting agent. The work involved analyzing scientific and technical literature

on the use of surfactants in extraction processes. Systems containing nonionic surfactants are shown to be promising extraction systems. The effect that the concentration of nonionic surfactants and temperature can have on gelation in aqueous solutions is examined. The problem of using oxyethylated nonylphenols in gel extraction is considered. The phase diagrams of the systems water – neonol AF 9-6 and water – neonol AF 9-6 – sodium sulfate were constructed using the visual polythermal method. Gelation conditions were ascertained for the systems water – neonol AF 9-6 and water – neonol AF 9-6 – sodium sulfate. For the gel to form in the system water – oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-6), the concentration of the surfactant must exceed 25 wt%. For achieving gelation at lower concentrations of neonol AF 9-6, it is necessary to introduce a salting agent (sodium sulfate). The phase diagrams of the systems water – oxyethylated nonylphenol – sodium sulfate were constructed within the temperature range of 20–65 °C. The gel structure was found to form at a 3:1 weight ratio of oxyethylated nonylphenol to sodium sulfate. It is shown that for gelation, the minimum concentrations of neonol AF 9-6 and sodium sulfate are 15 and 5 wt%, respectively. An increase in the concentrations of neonol AF 9-6 and sodium sulfate to 24 and 8 wt%, respectively, leads to a decrease in the gelation temperature to 46 °C.

Keywords: surfactant, salting agent, phase diagram, oxyethylated nonylphenol, gelation

Funding. The Ministry of Education of the Republic of Belarus financial supported the work (grant GB 24-042 “Development of a method for processing used motor oils in order to obtain environmentally friendly softening oils for the rubber industry”).

For citation: Zholnerkevich V.I., Shrubok A.O. Gelation in the aqueous solutions of oxyethylated nonylphenols. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):112-118. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.965. EDN: UTPISA.

ВВЕДЕНИЕ

Экстракция является важным процессом концентрирования и выделения различных веществ, она находит широкое применение почти во всех областях промышленности. Известны следующие виды экстракционных систем: вода – органический растворитель, ионные жидкости, системы вода – полярные растворители – высаливатель, вода – водорастворимый полимер – высаливатель, вода – поверхностно-активное вещество (ПАВ) – высаливатель [1]. Среди указанных систем можно выделить экстракционные процессы с использованием в качестве одного из компонентов ПАВ. Наиболее перспективным направлением экстракции с точки зрения экологической безопасности является использование процесса гелеобразования в водных растворах за счет применения ПАВ, что позволяет снизить токсичность процесса и повысить безопасность производства. Этот процесс широко используется для удаления полициклических ароматических углеводородов [2, 3], фенолов [4], ионов металлов [5–8], для концентрирования реагентов и очистки сточных вод [9]. Известны два способа экстракции с помощью ПАВ [10–12]. Первый способ основан на выделении отдельных мицелл ПАВ в самостоятельную фазу при температуре выше температуры точки помутнения (мицеллярная экстракция), второй – на образовании геля в процессе высаливания ПАВ при введении неорганических солей (гель-экстракция).

В качестве компонентов экстракционной системы могут использоваться анионные, катионные и неионогенные ПАВ (НПАВ) [1, 13]. Особый интерес представляют экологически безопасные и биоразлагаемые НПАВ, которые являются более эффективными солюбилизаторами, чем ионогенные ПАВ [14].

В водных растворах оксиэтилированных ПАВ небольшое количество НПАВ находится в виде мономеров. При нагревании такой системы выше точки помутнения концентрация ПАВ превышает критическую концентрацию мицеллообразования и молекулы упорядочиваются для образования мицелл. В мицелле гидрофобные хвосты располагаются во внутренней части, чтобы свести к минимуму их контакт с водой,

в то время как гидрофильные головки обращены к молекуле воды на внешней поверхности [11, 12, 15]. В результате происходит разделение фаз за счет дегидратации полярных групп ПАВ при нагревании, что приводит к снижению отталкивания между молекулами мицелл и, соответственно, способствует их агрегации. Данный процесс сильно зависит от температуры, концентрации и типа используемого НПАВ. В экстракции широкое применение нашли оксиэтилированные ПАВ, в частности тритон, синтанолы и синатмиды, а также неонолы [1, 16]. Среди указанных НПАВ доступным и перспективным для экстракционных процессов является неонол. Эффективность экстракции будет обусловлена фазовым состоянием системы и условиями процесса. В связи с этим для оценки возможности использования НПАВ необходимо изучить фазовые состояния в водных растворах в зависимости от структуры НПАВ и условий. Например, в работе [17] изучалось фазовое состояние неонол АФ 9-6 в водных растворах. Показано, что область расслаивания системы неонол АФ 9-6 – вода наблюдается выше 80 °C, а с ростом концентрации ПАВ до 6 масс.% снижается до 25 °C. В случае использования неонол АФ 9-10 область расслаивания наблюдается выше 68 °C при концентрации ПАВ до 10 масс.% [18]. Дальнейшее увеличение концентрации введет к повышению температуры области расслаивания до 80 °C. Для системы неонол АФ 9-12 – вода область расслаивания наблюдается выше 84 °C, а двойная система вода – неонол АФ 9-25 гомогенна во всем интервале жидкостного состояния [19]. Известно, что с увеличением числа молей оксиэтилена критическая температура растворимости НПАВ уменьшается, однако полученные в работах [17–19] данные противоречат этому. Описанные в литературе данные о фазовых состояниях оксиэтилированных нонилфенолов не позволяют установить оптимальный состав и условия использования неонолов в экстракционных системах. Исследование системы вода – неонол показало, что нижняя критическая температура растворимости данного типа ПАВ слишком велика, поэтому для ее снижения необходимо использовать высаливатели, в качестве

которых применяют неорганические соли, такие как сульфаты, хлориды, фосфаты, нитраты натрия, калия или аммония [20–22]. В то же время в научных работах отсутствуют данные о гелеобразовании в системах вода – ПАВ – высаливатель, в связи с чем изучение условий образования геле-структуры в таких системах остается актуальной задачей.

В связи с вышесказанным целью настоящего исследования являлось установление условий образования геле-структуры для систем вода – оксиэтилированный нонилфенол и вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве НП АВ использовали оксиэтилированный нонилфенол производства ОАО «Нижнекамскнефтехим». Был выбран неол АФ 9-6 со структурной формулой $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9OH$. Неол АФ 9-6 характеризуется малой растворимостью в воде, увеличивающейся в присутствии органических соединений. Этот НП АВ широко используется в текстильной, добывающей, нефтеперерабатывающей и лесохимической промышленности, относится к третьему классу опасности, кроме этого он дешев, биоразлагаем.

Одной из важных составляющих практического применения экстракционных систем типа вода – НП АВ и вода – НП АВ – высаливатель является определение влияния типа высаливателя, то есть неорганической соли, на температуру точки помутнения системы. Многочисленные научные исследования позволили выявить некоторые закономерности влияния катиона и аниона на фазовое состояние системы [20]. Показано, что высаливающими свойствами обладают только катионы натрия, калия, рубидия, цезия, аммония вследствие комплексообразования с оксиэтиленовыми группами ПАВ, другими словами, катионы, радиус которых близок к радиусу витка спирали оксиэтиленовой цепи (0,133 нм), поэтому катионы лития и магния не могут участвовать в комплексообразовании. Наличие в системе ортофосфат-, сульфат-, фторид- и хлорид-анионов оказывает высаливающее действие, обусловленное конкурированием анионов с молекулами ПАВ за молекулу воды для создания гидратной оболочки. Согласно научно-технической информации установлено, что по высаливающей способности наиболее эффективными являются анионы сульфатов, а среди катионов – катионы натрия [1, 3, 21, 22]. В связи с вышеизложенным в качестве соли в данной работе использовали сульфат натрия марки х.ч.

Границы области расслаивания в системе вода – НП АВ – высаливатель определяли визуально-политермическим методом. Герметично закрытые пробирки с исследуемой смесью компонентов помещали на водяную баню и нагревали со скоростью 1 °С в минуту при перемешивании с последующей фиксацией температуры фазового перехода. Опыт повторяли не менее 3 раз. За результат принимали среднее значение температур. Расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,5 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При низких температурах НП АВ характеризуются ограниченной растворимостью в воде, что приводит к фазовому разделению системы даже при низких концентрациях ПАВ. Растворимость НП АВ увеличивается при нагревании, однако при значительном повышении температуры они теряют свои свойства, так как имеют верхний температурный предел растворимости – точку помутнения, выше которой в системе вода – НП АВ происходит дегидратация молекул ПАВ и выделение их в отдельную фазу [15]. Образовавшиеся фазы сильно отличаются по своим свойствам в зависимости от условий процесса. Наблюдаемое явление представляет интерес с практической точки зрения, потому как открывает возможности создания экстракционных систем, свойства которых зависят от температуры. В данной работе изучалось фазовое состояние систем вода – неол АФ 9-6 и вода – неол АФ 9-6 – сульфат натрия. Установлена зависимость фазообразования водного раствора неолола АФ 9-6 различной концентрации в интервале температур (рис. 1).

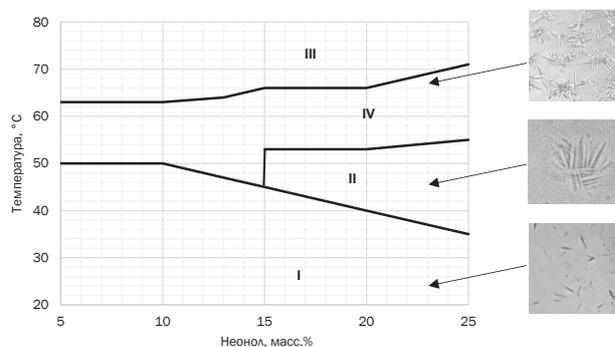


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы вода – неол АФ 9-6: I – область отдельных мицелл; II – область уплотнение мицелл; III – область расслаивания; IV – область разрушение мицелл

Fig. 1. Phase diagram of the water – neonol AF 9-6 system: I – the area of individual micelles; II – the area of micelle compaction; III – the area of delamination; IV – the area of micelle destruction

Определено, что в системе вода – неол АФ 9-6, содержащей НП АВ от 5 до 25 масс.%, неол находится в виде отдельных мицелл в интервале температур от 20 до 35–50 °С (см. рис. 1, область I), но с увеличением температуры и концентрации НП АВ до 15 масс.% поведение системы изменяется: наблюдается повышение вязкости системы – динамическая вязкость увеличивается с 25 до 225 мПа·с (см. рис. 1, область II), что свидетельствует об образовании более сложных объемных цилиндрических мицелл¹. Фазовое состояние системы оценивали с помощью микроскопии (см. рис. 1). При дальнейшем нагревании, например для системы с концентрацией неолола АФ 9-6 больше 15 масс.%, свыше 53–55 °С наблюдается снижение вязкости и, соответственно, разрушение мицелл

¹ Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. / пер. с англ.; под. ред. Б.Д. Сумма. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: учеб. пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 530 с.

(см. рис. 1, область IV), а нагревание системы более 63–71 °С приводит к выделению ПАВ в отдельную фазу (см. рис. 1, область III). Установлено, что для образования гель-структуры концентрации НПАВ до 25 масс.% в водном растворе недостаточно, а дальнейшее введение НПАВ в систему свыше указанной концентрации нецелесообразно.

Известно, что формирование мицелл определяется взаимодействием гидрофильных и гидрофобных частей ПАВ [23]. Гидрофобная часть ПАВ благоприятствует росту мицелл, в то время как гидрофильная часть ПАВ способствует их отталкиванию между собой, препятствуя формированию мицелл. Добавление неорганической соли позволяет экранировать электростатическое отталкивание гидрофильных групп, в результате эти группы ближе подходят друг к другу, вследствие чего увеличивается плотность упаковки мицелл. Для инициации увеличения размера мицелл в водный раствор вводили высаливатель – сульфат натрия. При содержании соли свыше 8 масс.% в системе отсутствует область существования отдельных мицелл и наблюдается расслоение системы (рис. 2, область III).

С увеличением температуры в системе наблюдается сворачивание неонولا (см. рис. 2, область VI), что говорит об уплотнении мицелл. При температурах свыше 55–60 °С система разрушается и ПАВ выделяется в отдельную фазу. Стоит отметить, что только при концентрации 15 масс.% неонولا в присутствии 5 масс.% сульфата натрия образуется гель-структура (см. рис. 2, область V). В связи с этим дальнейшее исследование изменения фазового состояния системы осуществляли при соотношении НПАВ и высаливателя, равном 3:1 по массе (рис. 3).

Установлено, что минимальная концентрация в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия, при которой образуется гель-структура, составляет 15 масс.% (рис. 3). В случае добавления соли в концентрации свыше 6 масс.% уже при 20 °С визуально наблюдается сворачиваемость ПАВ (см. рис. 3, область VI) за счет образования сложных структур

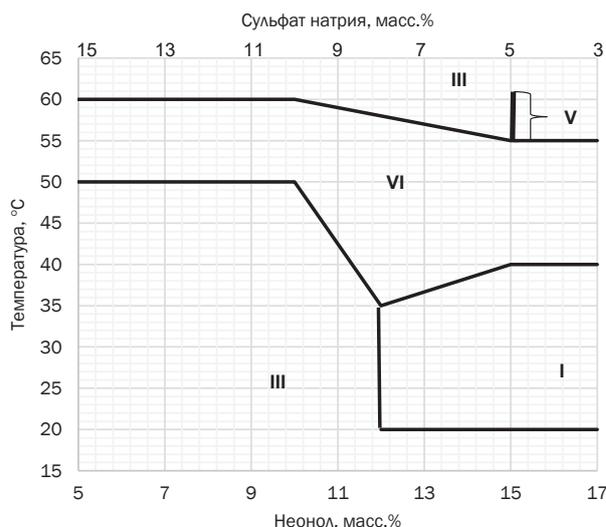


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы вода – неонол АФ 9-6 – сульфат натрия: I – область отдельных мицелл; III – область расслаивания; V – область гель-структуры; VI – область сворачивание мицелл

Fig. 2. Phase diagram of the system water – neonol AF 9-6 – sodium sulfate: I – the area of individual micelles; III – the area of delamination; V – the area of the gel structure; VI – the area of micelle folding

мицелл, вследствие этого происходит расширение зоны гелеобразования (см. рис. 3, область V), а температура гелеобразования снижается с 55 до 46 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что в интервале температур 20–65 °С в системе вода – неонол АФ 9-6 не наблюдается гелеобразования при содержании неонولا от 5 до 25 масс.%. В интервале температур 45–53 °С система вода – неонол АФ 9-6 характеризуется образованием области со сложными

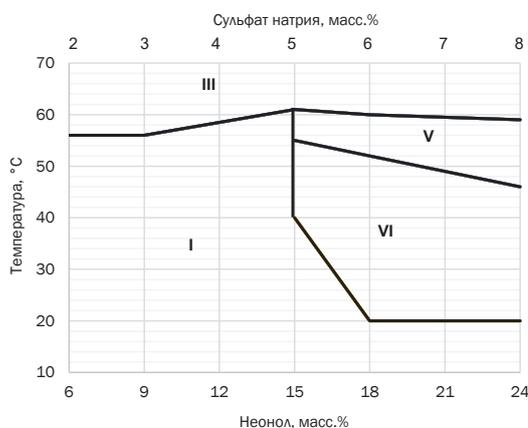
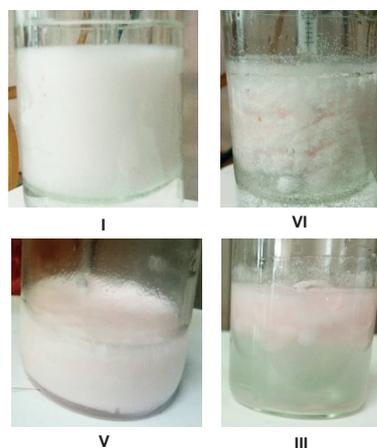


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы вода – неонол АФ 9-6 – сульфат натрия при соотношении неонولا и сульфата натрия, равном 3:1: I – область отдельных мицелл; III – область расслаивания; V – область гель-структуры; VI – область сворачивание мицелл

Fig. 3. Phase diagram of the system water – neonol AF 9-6 – sodium sulfate at a ratio of neonol and sodium sulfate equal 3:1: I – the area of individual micelles; III – the area of delamination; V – the area of the gel structure; VI – the area of micelle folding



объемными цилиндрическими мицеллами при концентрации неолола от 15 до 25 масс.%. Для формирования геле-структуры в систему вода – неолол АФ 9-6 предложено добавлять высаливатель – сульфат натрия. Изучение фазовых диаграмм системы вода – неолол АФ 9-6 – сульфат натрия позволило определить состав системы и условия, при которых наблюдается гелеобразование (соотношение неолола и сульфата

натрия – 3:1 по массе, температура – 55–61 °С). Показано, что минимальная концентрация неолола АФ 9-6 и сульфата натрия для гелеобразования составляет 15 и 5 масс.% соответственно, а процесс гелеобразования протекает в интервале температур 55–61 °С. Увеличение концентрации неолола АФ 9-6 и сульфата натрия до 24 и 8 масс.% соответственно приводит к снижению температуры гелеобразования до 46 °С.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2014. N 1. С. 79–93. EDN: SPWJOL.
2. Mouronte N., Álvarez M.S., Deive F.J., Rodríguez A. Combining biodegradable surfactants and potassium inorganic salts for efficiently removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous effluents // Journal of Water Process Engineering. 2022. Vol. 47. P. 102796. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102796.
3. Hung K.-C., Chen B.-H., Yu L.E. Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 57, no. 1. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.03.004.
4. Silva W.P.N., do Nascimento A.E.G., de Alencar Moura M.C.P., de Oliveira H.N.M., de Barros Neto E.L. Study of phenol removal by cloud point extraction: a process optimization using experimental design // Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 152. P. 133–139. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.007.
5. Шильковская Д.О., Елохов А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Фазовые равновесия и экстракция ионов металлов в системах на основе смесей оксиэтилированных нонилфенолов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. N 9. С. 2036–2040. EDN: JSUGRW.
6. Isaeva Yu.I., Elokho A.M., Denisova S.A., Kudryashova O.S. Phase equilibria and extraction of metal ions in systems based on mixtures of alkylbenzyl dimethylammonium chloride and oxyethylated nonylphenols // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94, no. 7. P. 1346–1349. DOI: 10.1134/S0036024420070158.
7. Станкова А.В., Елохов А.М., Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. N 4. С. 671–674. EDN: KJWYYM.
8. Elokho A.M., Khomutova A.O., Denisova S.A. Phase equilibria and the extraction of metals in oxyethylated alkylamine – anionic surfactant – water systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. Vol. 95, no. 6. P. 1160–1164. DOI: 10.1134/S0036024421060108.
9. Лаптедутьче Н.К., Гумеров Ф.М., Сергеева Е.С. Перспективы использования оксиэтилированных высших спиртов для очистки водных сред // Энергосбережение и водоподготовка. 2011. N 6. С. 16–18. EDN: ONRFCD.
10. Liu J.-L., Zhou X.-M., Sun M., Jia A.-Q., Shi H.-T., Zhang Q.-F. A resorcinarene based chelating agent for selective cloud point extraction of Pb²⁺ ions in water: synthesis, structural characterization and analytical applications // Arabian Journal of Chemistry. 2023. Vol. 16, no. 7. P. 104866. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.104866.
11. Kori S. Cloud point extraction coupled with back extraction: a green methodology in analytical chemistry // Forensic Sciences Research. 2021. Vol. 6, no. 1. P. 19–33. DOI: 10.1080/20961790.2019.1643567.
12. Kojro G., Wroczynski P. Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices // Journal of Chromatographic Science. 2020. Vol. 58, no. 2. P. 151–162. DOI: 10.1093/chromsci/bmz064.
13. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2015. N 1. С. 30–43. EDN: SKSUJX.
14. Потешнова М.В., Задымова Н.М. Особенности солюбилизирующего действия оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ по отношению к толуолу в водной среде // Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия». 2002. Т. 43. N 3. С. 185–189.
15. Mortada W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review // Microchemical Journal. 2020. Vol. 157. P. 105055. DOI: 10.1016/j.microsc.2020.105055.
16. Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (обзор). I. Природа феномена // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. N 2. С. 79–91. EDN: WJZQAR.
17. Шильковская Д.О., Денисова С.А., Елохов А.М. Изучение растворимости и экстракционной способности систем на основе смесей неололов АФ 9-6 и АФ 9-12 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. N 14. С. 30–35. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-14-30-35. EDN: YDWNLS.
18. Шильковская Д.О., Елохов А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля с 4-(2-пиридилazo)резорцином в системе неолол АФ 9-10 – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11. N 4. С. 223–233. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-223-233.
19. Stankova A.V., Elokho A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Temperature-induced transformation of phase diagrams for water – oxyethylated nonylphenol – MgCl₂ systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65, no. 12. P. 1922–1927. DOI: 10.1134/S0036023620120177.
20. Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (обзор). II. Влияние неорганических солей на точку помутнения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. N 2. С. 167–186. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186. EDN: ZFLVPH.
21. Архипов В.П., Архипов Р.В., Идиятуллин З.Ш. Экстракционные свойства водных растворов оксиэтилированных изононилфенолов в присутствии солей натрия с одно- и двухзарядными анионами // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, N 19. С. 21–25. EDN: ZXFIQH.

22. Stankova A.V., Elokhov A.M., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Specific features of the salting-out of oxyethylated nonylphenols using inorganic salts at 25 °C // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91, no. 5. P. 880–886. DOI: 10.1134/S0036024417050247.

23. Идрисов А.Р., Куряшов Д.А., Башкирцев Н.Ю., Исмагилов И.Ф., Найсырова А.М. Влияние низкомолекулярной соли на структуру мицеллярных растворов ПАВ // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. N 18. С. 40–43. EDN: RCCRBZ.

REFERENCES

1. Lesnov A.E., Denisova S.A. Surfactant gel extraction. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2014;1:79-92. (In Russian). EDN: SPWJOL.

2. Mouronte N., Álvarez M.S., Deive F.J., Rodríguez A. Combining biodegradable surfactants and potassium inorganic salts for efficiently removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous effluents. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;47:102796. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102796.

3. Hung K.-C., Chen B.-H., Yu L.E. Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Separation and Purification Technology*. 2007;57(1):1-10. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.03.004.

4. Silva W.P.N., do Nascimento A.E.G., de Alencar Moura M.C.P., de Oliveira H.N.M., de Barros Neto E.L. Study of phenol removal by cloud point extraction: a process optimization using experimental design. *Separation and Purification Technology*. 2015;152:133-139. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.007.

5. Shilykovskaya D.O., Elokhov A.M., Denisova S.A., Lesnov A.E. Phase equilibria and extraction of metal ions in systems based on mixtures of oxyethylated nonylphenols. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2023;72(9):2036-2040. (In Russian). EDN: JSUGRW.

6. Isaeva Yu.I., Elokhov A.M., Denisova S.A., Kudryashova O.S. Phase equilibria and extraction of metal ions in systems based on mixtures of alkylbenzyltrimethylammonium chloride and oxyethylated nonylphenols. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(7):1346-1349. DOI: 10.1134/S0036024420070158.

7. Stankova A.V., Elokhov A.M., Lesnov A.E. Phase and extraction equilibria in the water – ethoxylated nonylphenol – sodium sulfate system. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2020;4:671-674. (In Russian). EDN: KJWYYM.

8. Elokhov A.M., Khomutova A.O., Denisova S.A. Phase equilibria and the extraction of metals in oxyethylated alkylamine – anionic surfactant – water systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021;95(6):1160-1164. DOI: 10.1134/s0036024421060108.

9. Lapedulche N.K., Gumerov F.M., Sergeeva E.S. Prospects of the use of ethoxylated high spirits for the purification of water. *Energy saving and water treatment*. 2011;6:16-18. (In Russian). EDN: ONRFCD.

10. Liu J.-L., Zhou X.-M., Sun M., Jia A.-Q., Shi H.-T., Zhang Q.-F. A resorcinarene based chelating agent for selective cloud point extraction of Pb²⁺ ions in water: synthesis, structural characterization and analytical applications. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023;16(7):104866. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.104866.

11. Kori S. Cloud point extraction coupled with back extraction: a green methodology in analytical chemistry. *Forensic Sciences Research*. 2021;6(1):19-33. DOI: 10.1080/20961790.2019.1643567.

12. Kojro G., Wroczynski P. Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices.

Journal of Chromatographic Science. 2020;58(2):151-162. DOI: 10.1093/chromsci/bmz064.

13. Elokhov A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Anionic surfactant in extraction. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2015;1:30-43. (In Russian). EDN: SKSUJX.

14. Poteshnova M.V., Zadyмова N.M. Features of the solubilizing effect of ethoxylated nonionic surfactants in relation to toluene in an aqueous environment. *Vestnik moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*. 2002;43(3):185-189. (In Russian).

15. Mortada W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review. *Microchemical Journal*. 2020;157:105055. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105055.

16. Elokhov A.M. Cloud point phenomenon in oxyethylated nonionic surfactants and water-soluble polymers solutions (review). I. Nature of phenomenon. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2016;2:79-91. (In Russian). EDN: WJZQAR.

17. Shilykovskaya D.O., Denisova S.A., Elokhov A.M. Study of solubility and extraction ability of systems based on neonol mixtures AF 9-6 and AF 9-12. *Yse materialy. entsiklopedicheskii spravochnik*. 2022;14:30-35. (In Russian). DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-14-30-35. EDN: YDWNLS.

18. Shilykovskaya D.O., Elokhov A.M. Extraction-spectrophotometric determination of nickel with 4-(2-pyridylazo) resorcinol in the neonol AF 9-10 – water system. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2021;11(4):223-233. (In Russian). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-223-233.

19. Stankova A.V., Elokhov A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Temperature-induced transformation of phase diagrams for water – oxyethylated nonylphenol – MgCl₂ systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(12):1922-1927. DOI: 10.1134/S0036023620120177.

20. Elokhov A.M. Phenomenon of cloud point in oxyethylated nonionic surfactants and water-soluble polymers solutions (review). II. Inorganic salts influence on cloud point. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2017;7(2):167-186. (In Russian). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186. EDN: ZFLVPH.

21. Arkhipov V.P., Arkhipov R.V., Idiyattullin Z.Sh. Extraction properties of aqueous solutions of ethoxylated isononylphenols in the presence of sodium salts with singly and doubly charged anions. *Herald of Technological University*. 2017;20(19):21-25. (In Russian). EDN: ZXFIQH.

22. Stankova A.V., Elokhov A.M., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Specific features of the salting-out of oxyethylated nonylphenols using inorganic salts at 25 °C. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(5):880-886. DOI: 10.1134/S0036024417050247.

23. Idrisov A.R., Kuryashov D.A., Bashkirtsev N.Yu., Ismagilov I.F., Naisyrova A.M. Effect of low molecular weight salt on the structure of micellar surfactant solutions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2013;16(18):40-43. (In Russian). EDN: RCCRBZ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жолнеркевич Вероника Игоревна,
аспирант,
Белорусский государственный
технологический университет,
220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,
Республика Беларусь,
✉ zholnerkevichv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4525-9617>

Шрубок Александра Олеговна,
к.т.н., доцент,
Белорусский государственный
технологический университет,
220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,
Республика Беларусь,
shrubok@belstu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5950-2756>

Вклад авторов

В.И. Жолнеркевич – разработка методологии,
проведение исследований, написание
черновика рукописи.
А.О. Шрубок – разработка концепции,
курирование данных, научное руководство,
редактирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 10.10.2024.
Одобрена после рецензирования 20.12.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Veronika I. Zholnerkevich,
Graduate Student,
Belarusian State Technological University,
13a, Sverdlov St., Minsk, 220006,
Republic of Belarus,
✉ zholnerkevichv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4525-9617>

Alexandra O. Shrubok,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Belarusian State Technological University,
13a, Sverdlov St., Minsk, 220006,
Republic of Belarus,
shrubok@belstu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5950-2756>

Contribution of the authors

Veronika I. Zholnerkevich – methodology, investigation,
writing – original draft.
Alexandra O. Shrubok – conceptualization,
data curation, supervision, writing – editing.

Conflict of interest

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 10.10.2024.
Approved after reviewing 20.12.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 665.6/.7:54.057:665.753.4:665.7.035.2
EDN: WBDOPA
DOI: 10.21285/achb.962



Синтез и исследование функциональных свойств азотсодержащих производных алкенилянтарной кислоты в дизельных топливах разного состава

А.Д. Тубельцева✉, Л.В. Иванова, О.А. Лисечко

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Российская Федерация

Аннотация. Целью исследования являлось проведение синтеза амидов разного строения с последующим их испытанием в летних гидроочищенных дизельных топливах различного углеводородного состава в качестве диспергаторов парафинов совместно с депрессором на основе сополимера этилена и винилацетата. Для испытуемых базовых летних гидроочищенных дизельных топлив были определены молекулярно-массовое распределение n-алканов, фракционный состав, плотность, кинематическая вязкость, низкотемпературные характеристики, содержание серы. Синтез целевых соединений проводился по известным методикам. Их структуры были подтверждены методом инфракрасной спектроскопии. Для каждого продукта были определены щелочное число и кислотное число с помощью методов, описанных в стандартах ASTM. Оценка низкотемпературных параметров осуществлялась по известным методикам стандартов ASTM, отечественных государственных стандартов, а также СТО 11605031-041-2010 Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти. В результате проведенной работы для полученных образцов дизельных топлив, в том числе содержащих композиции присадок, определены низкотемпературные характеристики: температура застывания, температура помутнения, предельная температура фильтруемости, а также седиментационная устойчивость в условиях холодного хранения. Установлено, что синтезированные в работе амиды в зависимости от их алкенильного радикала, а также состава испытуемого дизельного топлива улучшают низкотемпературные свойства топлив, в частности повышают седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения. Проведено исследование зависимости проявления диспергирующих свойств синтезированных амидов от их строения и молекулярно-массового распределения n-алканов в базовых летних дизельных топливах.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорно-диспергирующие присадки, азотсодержащие соединения, амиды, диспергаторы парафинов

Для цитирования: Тубельцева А.Д., Иванова Л.В., Лисечко О.А. Синтез и исследование функциональных свойств азотсодержащих производных алкенилянтарной кислоты в дизельных топливах разного состава // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 119–127. DOI: 10.21285/achb.962. EDN: WBDOPA.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Synthesis of nitrogen-containing derivatives of alkenyl succinic acid and their functional properties in diesel fuels of different compositions

Anna D. Tubeltseva✉, Lyudmila V. Ivanova, Olesya A. Lisechko

Gubkin University, Moscow, Russian Federation

Abstract. The study was aimed at synthesizing amides of different structures and their subsequent testing as paraffin dispersants in hydrotreated summer diesel fuels of different hydrocarbon compositions together with a depressor additive based on ethylene and vinyl acetate copolymer. The following parameters were determined for the hydrotreated

base summer diesel fuels under study: molecular weight distribution of *n*-alkanes, fractional composition, density, kinematic viscosity, low-temperature properties, and sulfur content. The target compounds were synthesized using known procedures. Their structures were confirmed via infrared spectroscopy. For each product, the alkaline and acid numbers were determined using methods described in ASTM standards. The low-temperature parameters were estimated according to the known procedures given in ASTM standards, domestic state standards, as well as STO 11605031-041-2010 of the All-Russian Research Institute for Oil Refining. For the obtained diesel fuel samples, including those containing the additive, the following low-temperature properties were determined: pour point, cloud point, cold filter plugging point, as well as sedimentation stability under cold storage conditions. The amides synthesized in this work were found to improve the low-temperature properties of fuels depending on their alkenyl radical, as well as the composition of the analyzed diesel fuel; in particular, they increase the sedimentation stability under cold storage conditions. The article studied the dependence of the dispersing properties of synthesized amides on their structure and the molecular weight distribution of *n*-alkanes in the base summer diesel fuels.

Keywords: diesel fuel, depressant-dispersant additives, nitrogen-containing compounds, amides, paraffin dispersants

For citation: Tubeltseva A.D., Ivanova L.V., Lisechko O.A. Synthesis of nitrogen-containing derivatives of alkenyl succinic acid and their functional properties in diesel fuels of different compositions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):119-127. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.962. EDN: WBDOPA.

ВВЕДЕНИЕ

В силу особенностей географического положения и климатических условий в России высока потребность в низкотастывающих топливах, и она неизменно возрастает. Для производства таких топлив могут применяться различные технологии: к примеру, используются гидрокаталитические процессы (каталитическая депарафинизация, гидрокрекинг, изодепарафинизация), осуществляется снижение температуры конца кипения дизельной фракции. Существует метод удаления *n*-алканов с помощью экстрактивной кристаллизации. В некоторых случаях низкотемпературные характеристики дизельного топлива можно корректировать путем добавления керосина [1, 2]. При производстве низкотастывающих топлив также широко используют композиции депрессорно-диспергирующих присадок [3–5]. Тем не менее в современных условиях, когда импорт присадок данного класса значительно ограничен, российский рынок испытывает серьезный дефицит в таких продуктах¹.

Диспергаторы парафинов применяются для предотвращения осаждения кристаллов *n*-алканов из дизельного топлива при пониженных температурах, которое приводит к забиванию топливных фильтров в автомобилях, появлению неоднородности топлива внутри резервуаров для хранения и, как следствие, снижению качества дизельного топлива при отгрузке потенциальному потребителю, ухудшению процесса горения топлива внутри камеры сгорания двигателя^{2–4} [6–9]. Из научных публикаций известно, что азотсодержащие соединения, такие как сукцинимиды, амиды, четвертичные соли аммония, могут проявлять диспергирующее действие по отношению к продуктам нагарообразования в горюче-смазочных

материалах⁵ [10–12], а также к парафинам тяжелых углеводородных систем [13–17]. В связи с этим целью данного исследования являлся синтез и испытание амидов разного состава в качестве диспергирующих присадок для дизельных топлив и исследование механизма их действия в зависимости от химического состава синтезированных амидов и от химического состава топлива, в котором они испытывались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез целевых амидов проводили по известным методикам:

1) получение алкенилянтарного ангидрида с радикалами $R = C_{12}-C_{14}, C_{16}-C_{18}, C_{20}-C_{24}$ – при температуре $T = 210-220$ °С в условиях интенсивного перемешивания, время реакции $t = 10$ ч [18];

2) амидирование – при температуре $T = 144$ °С в растворителе *o*-ксилоле, время реакции $t = 4-5$ ч [19].

Синтез амида этилендиаминтетрауксусной кислоты проводился следующим образом: при температуре $T = 190$ °С в условиях постоянного перемешивания, мольное соотношение этилендиаминтетрауксусной кислоты и амина составляло 1:4 [20].

Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью инфракрасных (ИК) спектров, полученных на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Technologies Cary 660 (Agilent Technologies, США). В ИК-спектрах амидов отслеживали полосы поглощения, характерные для: валентных колебаний связи $-C=O$ при $1670-1630$ см⁻¹, валентных колебаний карбонильной группы при 1700 см⁻¹.

Для синтезированных продуктов были определены такие показатели, как щелочное число (по ASTM D 2896⁶) и кислотное число (по ASTM D 664⁷) (табл. 1).

¹ Рынок топливных присадок в РФ: подводим первые итоги импортозамещения // Oduvanchik-him.ru. Режим доступа: <https://oduvanchik-him.ru/info/blog/rynok-toplivnykh-prisadok-v-rf-podvodim-pervye-itogi-importozameshcheniya> (дата обращения: 15.07.2024).

² Brown G.I., Tack R.D., Chandler J.E. An additive solution to the problem of wax settling in diesel fuels: SAE technical paper 881652. 1988. DOI: 10.4271/881652.

³ Mikkonen S., Tenhunen E. Deposits in diesel fuel-injection pumps caused by incompatibility of fuel and oil additives: SAE technical paper 872119. 1987. DOI: 10.4271/872119.

⁴ Barry E.G., Hills F.J., McCabe L.J. Diesel fuel – availability, trends and performance: SAE technical paper 790921. 1979. DOI: 10.4271/790921.

⁵ Данилов А.М. Применение присадок в топливах: справочник. СПб.: Химиздат, 2010. 368 с.

⁶ ASTM D 2896. Standard test method for base number of petroleum products by potentiometric perchloric acid titration.

⁷ ASTM D 664. Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.

Таблица 1. Качественные показатели синтезированных продуктов

Table 1. Qualitative characteristics of the synthesized products

Показатель	Продукт			
	1	2	3	4
Алкенильный радикал	C ₁₂ -C ₁₄	C ₁₆ -C ₁₈	C ₂₀ -C ₂₄	-
Кислотное число, мг КОН/г	58,6	55,0	53,8	0,6
Щелочное число, мг КОН/г	11,2	19,1	15,2	73,2

Полученные соединения были испытаны в качестве диспергаторов парафинов в композиции с депрессором в двух летних гидроочищенных дизельных топливах разных производителей. Физико-химические характеристики топлив (табл. 2) определялись стандартными методами. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в топливах (рис. 1) устанавливали с помощью газового хроматографа Agilent Technologies 7890A (Agilent Technologies, США) на капиллярной колонке с

неполярной фазой HP-1 в соответствии с ASTM D 2887⁸. Оценку седиментационной устойчивости для образцов топлив проводили по методу СТО 11605031-041-2010 (метод Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти)⁹.

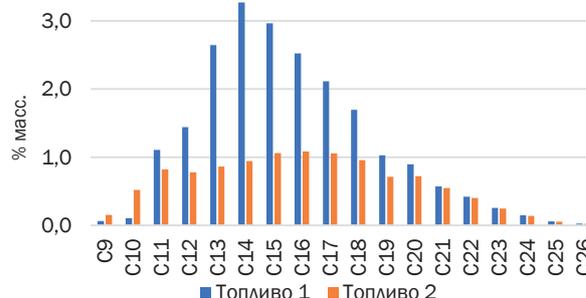


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в испытуемых дизельных топливах 1 и 2

Fig. 1. Molecular-mass distribution of *n*-alkanes in the studied diesel fuels 1 and 2

Таблица 2. Физико-химические характеристики и молекулярно-массовое распределение подгрупп *n*-алканов в исследуемых дизельных топливах 1 и 2

Table 2. Physicochemical characteristics and molecular weight distribution of *n*-alkanes in the studied diesel fuels 1 and 2

Показатель	Значение		Метод определения
	Топливо 1	Топливо 2	
Температура помутнения, °С	-10	-5	EN 23015:1994 ¹⁰
Температура застывания, °С	-21	-15	ГОСТ 20287-91 ¹¹
Предельная температура фильтруемости, °С	-11	-5	ГОСТ 22254-92 ¹²
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,018	3,156	ГОСТ 33-2016 ¹³
Плотность при 15 °С, кг/м ³	825,0	836,5	ГОСТ 31392-2009 ¹⁴
Содержание серы, ppm	<10	<10	ГОСТ Р 51947-2002 ¹⁵
Фракционный состав			
- при температуре 250 °С, % об.	24	27	ГОСТ ISO 3405-2013 ¹⁶
- при температуре 360 °С, % об.	-	97	
Температура отгона 95% (по объему), °С	340	345	ГОСТ ISO 3405-2013 ¹⁶
Подгруппы <i>n</i> -алканов			
- низкомолекулярные C ₉ -C ₁₅ , %	10,90	5,10	ASTM D 2887 ⁸
- среднемолекулярные C ₁₅ -C ₂₁ , %	8,30	5,10	
- высокомолекулярные C ₂₂ -C ₂₆ , %	0,67	0,90	
Итого, %	20,08	11,10	

⁸ ASTM D 2887. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography.

⁹ СТО 11605031-041-2010. Дизельное топливо с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. М.: Изд-во ОАО «ВНИИ НП», 2010.

¹⁰ EN 23015:1994. Petroleum products – determination of cloud point.

¹¹ ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. М.: Издательство стандартов, 1994.

¹² ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. М.: Комитет по стандартизации и метрологии СССР, 1992.

¹³ ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартинформ, 2017.

¹⁴ ГОСТ 31392-2009. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) и плотности в градусах API ареометром. Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2009.

¹⁵ ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. М.: Госстандарт России, 2002.

¹⁶ ГОСТ ISO 3405-2013. Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении. М.: Стандартинформ, 2014.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По итогу синтетического этапа работы было получено четыре образца амидов алкенилянтарной кислоты: амид с радикалами $R = C_{12}-C_{14}$ (продукт 1), амид с радикалами $R = C_{16}-C_{18}$ (продукт 2), амид с радикалами $R = C_{20}-C_{24}$ (продукт 3), амид этилендиаминтетрауксусной кислоты (продукт 4).

Полученные в ходе синтезов продукты и их композиции были растворены в дизельных топливах разных производителей и испытаны в качестве диспергаторов парафинов совместно с депрессором на основе сополимера этилена и винилацетата в рассматриваемых летних гидроочищенных дизельных топливах 1 и 2 (табл. 3, 4).

Таблица 3. Низкотемпературные свойства образцов дизельного топлива 1 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты

Table 3. Low-temperature properties of the diesel fuel 1 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products

Образец	Показатель		
	$T_{пом}$, °C	ПТФ, °C	T_3 , °C
0	-10	-11	-21
1.0	-11	-25	-34
1.1	-12	-21	-39
1.2	-13	-22	-39
1.3	-11	-25	-38
1.к1	-13	-23	-39
1.к2	-13	-23	-39

Примечание. Здесь и далее $T_{пом}$ – температура помутнения; ПТФ – предельная температура фильтруемости; T_3 – температура застывания.

Таблица 4. Низкотемпературные свойства образцов дизельного топлива 2 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты

Table 4. Low-temperature properties of the diesel fuel 2 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products

Образец	Показатель		
	$T_{пом}$, °C	ПТФ, °C	T_3 , °C
0	-5	-5	-15
2.0	-5	-14	-42
2.1	-7	-10	-39
2.2	-5	-14	-45
2.3	-5	-13	-42

В результате анализа полученных данных (см. табл. 1, рис. 1) для базовых летних гидроочищенных дизельных топлив можно заметить значительные различия в молекулярно-массовом распределении *n*-алканов в топливах 1 и 2, что отражается на их физико-химических свойствах. Топливо 1 обладает лучшими низкотемпературными характеристиками: температурой помутнения $T_{пом}$, температурой застывания T_3 , предельной температурой фильтруемости ПТФ.

Концентрация депрессора во всех образцах топлива 1 составляла 400 ppm, в образцах же топлива 2 она равнялась 600 ppm. Концентрации депрессора были

подобраны в рамках предварительных исследований как проявившие максимальную депрессию низкотемпературных показателей.

Из данных табл. 3 видно, что введение в топливо 1 только депрессора (образец 1.0) позволило снизить температуру застывания на 13 °C, а предельную температуру фильтруемости на 14 °C по сравнению с образцом базового дизельного топлива (0). При введении в топливо совместно с депрессором синтезированных амидов (образцы 1.1, 1.2, 1.3) в качестве диспергатора температура застывания понизилась относительно образца, содержащего только депрессор (1.0), на 4–5 °C.

Одним из наиболее важных эксплуатационных показателей дизельного топлива при его использовании в холодный период года является предельная температура фильтруемости. Как видим, данный показатель при введении в топливо синтезированных в работе амидов несколько ухудшается, за исключением образца 1.3, полученного на основе амида алкенилянтарной кислоты с $R = C_{20}-C_{24}$.

Отмечено, что с увеличением длины алкенильного радикала в амидах алкенилянтарной кислоты с $C_{12}-C_{14}$ до $C_{20}-C_{24}$, применяемых в качестве диспергатора, происходит улучшение предельной температуры фильтруемости с минус 21 до минус 25 °C.

Известно, что промышленные диспергаторы, как правило, представляют собой композиции, включающие два и более компонентов. В ходе работы были приготовлены композиции, составленные из синтезированных амидов. Образец 1.к1 включал амиды алкенилянтарной кислоты с различными алкенильными радикалами в следующих соотношениях: $C_{12}-C_{14}:C_{16}-C_{18}:C_{20}-C_{24} = 3,5:3,0:1,0$, согласно распределению *n*-алканов в дизельном топливе 1. Образец 1.к2 состоял из амида алкенилянтарной кислоты с алкенильным радикалом $C_{16}-C_{18}$ и вторичного амида этилендиаминтетрауксусной кислоты в соотношении 2,33:1,00 соответственно. При использовании в качестве диспергатора данных композиций в дизельном топливе 1 существенных улучшений низкотемпературных характеристик относительно образца 1.2 не наблюдалось, они остались на том же уровне.

Из данных, полученных для дизельного топлива 2 (см. табл. 4), видно, что введение в топливо только депрессора (образец 2.0) позволяет снизить температуру застывания на 27 °C, а предельную температуру фильтруемости на 9 °C по сравнению с образцом базового дизельного топлива 2 (образец 0'). Лучший результат по депрессии температуры застывания для данного топлива продемонстрировал образец, в состав которого входит амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$ (образец 2.2). Сопоставимый результат по данному показателю относительно образца сравнения, содержащего только депрессор (образец 2.0), наблюдается для образца 2.3 (амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{20}-C_{24}$).

По температуре помутнения лучший результат был зафиксирован для образца, содержащего амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{12}-C_{14}$ (образец 2.1). По предельной температуре фильтруемости сопоставимый с образцом сравнения 2.0 результат продемонстрировал образец 2.2 (амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$). Такой «разброс» показателей эффективности действия

присадок говорит о том, что механизмы действия диспергатора на различных стадиях кристаллизации парафина в топливе (появление первых кристаллов (температура помутнения), рост образовавшихся структур (предельная температура фильтруемости) и образование пространственной структуры (температура застывания)) несколько отличаются. В связи с этим на разных стадиях кристаллизации парафина проявляют себя амиды алкениллантарной кислоты с разной длиной алкенильного радикала.

Наиболее важным квалификационным показателем для дизельных топлив является седиментационная устойчивость топлива в условиях холодного хранения. Она определяет устойчивость топлив к расслоению при длительном воздействии низких температур. Оценку данного показателя проводили по методу СТО 11605031-041-2010 (метод Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти)⁹ при температурах на 5 °С ниже температуры помутнения (табл. 5, 6).

Таблица 5. Седиментационная устойчивость образцов дизельного топлива 1 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты, в условиях холодного хранения

Table 5. Sedimentation stability of diesel fuel 1 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products, under cold storage conditions

Образец	Показатель				
	ПТФ, °С	ПТФ верха, °С (Х.Х.)	ПТФ низа, °С (Х.Х.)	ΔПТФ, °С	Расслоение, %
0	-11	-11	-11	0	Неявно
1.0	-25	-26	-21	4	63
1.1	-22	-29	-26	7	33
1.2	-22	-20	-20	2	0
1.3	-25	-24	-24	1	5
1.к1	-23	-23	-21	2	1
1.к2	-23	-23	-21	2	0

Примечание. Здесь и в табл. 6 Х.Х. – условия холодного хранения.

Испытания топлива 1, содержащего депрессорно-диспергирующие присадки, включающие синтезированные амиды, показали (см. табл. 5), что наилучший результат наблюдается для образца топлива 1.2, содержащего в качестве диспергатора амид алкениллантарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$. Данный образец прошел испытание на холодное хранение в полной мере – расслоения топлива в течение 16 ч не наблюдалось, а разница в предельной температуре фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца составила 1 °С. В образце топлива 1.3, содержащего в качестве диспергатора амид алкениллантарной кислоты с $R = C_{20}-C_{24}$, наблюдалось небольшое расслоение, при этом разница предельной температуры фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца являлась допустимой согласно СТО. Образец топлива 1.1 (в качестве диспергатора использовался амид алкениллантарной кислоты с $R = C_{12}-C_{14}$) не прошел испытание ни по одному критерию.

Таблица 6. Седиментационная устойчивость образцов дизельного топлива 2 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты, в условиях холодного хранения

Table 6. Sedimentation stability of diesel fuel 2 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products, under cold storage conditions

Образец	Показатель				
	ПТФ, °С	ПТФ верха, °С (Х.Х.)	ПТФ низа, °С (Х.Х.)	ΔПТФ, °С	Расслоение, %
0	-5	-6	-4	2	0 (градиент)
2.0	-14	-17	-6	11	55
2.1	-10	-14	-6	8	92
2.2	-14	-16	-9	7	25
2.3	-13	-16	-13	3	27

Результаты испытания образца топлива 1.к1, содержащего в качестве диспергатора композицию на основе смеси амидов алкениллантарной кислоты с радикалами $C_{12}-C_{14}$, $C_{16}-C_{18}$, $C_{20}-C_{24}$ (см. табл. 5), показали результат, близкий к успешному: в момент окончания эксперимента расслоение топлива составило только 1%, при этом разница предельной температуры фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца не превысила 2 °С.

Образец топлива 1.к2, содержащий в своем составе композицию, включающую амид этилендиаминтетрауксусной кислоты и амид алкениллантарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$, прошел испытание на седиментационную устойчивость в полной мере.

Приведенные данные наглядно демонстрируют работу синтезированных продуктов и их композиций в качестве диспергаторов парафинов, поскольку в их отсутствии (образец 1.0, содержащий только депрессор) наблюдается наибольшее расслоение. Это указывает на то, что на расслаиваемость дизельного топлива в условиях холодного хранения влияет именно депрессор, так как в базовом топливе расслоение не проявляется.

По результатам испытания линейки амидов алкениллантарной кислоты в топливе 2 (см. табл. 6) на седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения видно, что ни один из образцов (2.1–2.3) не показал положительного результата. Учитывая, что в данном топливе содержится более высокая относительная доля высокомолекулярных *n*-алканов, а также более высокое их абсолютное содержание, можно сделать вывод, что амиды данного строения в данной концентрации (400 ppm) не проявляют диспергирующего эффекта, то есть следует продолжать поиск их оптимальной структуры и рабочих концентраций.

Для выявления характера влияния на кристаллизацию *n*-парафинов в топливах депрессорно-диспергирующих присадок, в состав которых входил только депрессор, и присадок, включающих депрессор и синтезированные в работе амиды различного состава в качестве диспергаторов, были проанализированы молекулярно-массовые распределения *n*-алканов верхнего и нижнего слоя испытуемых образцов топлива 1 (рис. 2) и топлива 2 (рис. 3) после испытания на седиментационную устойчивость.

На полученных гистограммах молекулярно-массового распределения *n*-алканов в верхних и нижних слоях дизельного топлива 1 (см. рис. 2) видно, что для успешно прошедших испытание на холодное хранения образцов 1.2 и 1.3, показавших результаты, близкие к удовлетворительным, распределение *n*-алканов в верхнем

и нижнем слоях идентичное. Это говорит о том, что размеры кристаллов парафина имеют оптимальный размер, позволяющий им равномерно распределяться во всем объеме топлива. В то же время в образце 1.1, содержащем в качестве диспергатора амид с $R = C_{12}-C_{14}$, как и в образце 1.0, содержащем в своем составе

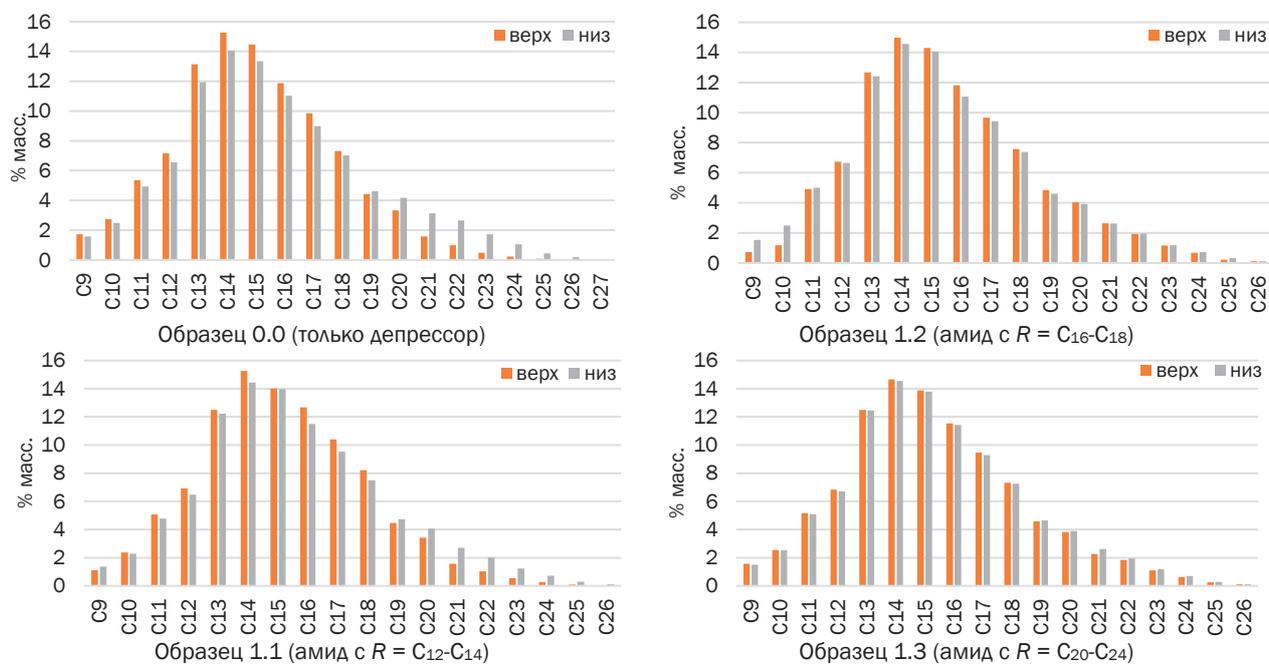


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в верхнем и нижнем слоях испытуемых образцов дизельного топлива 1

Fig. 2. Molecular-mass distribution of *n*-alkanes in the upper and lower layers of the tested diesel fuel 1 samples

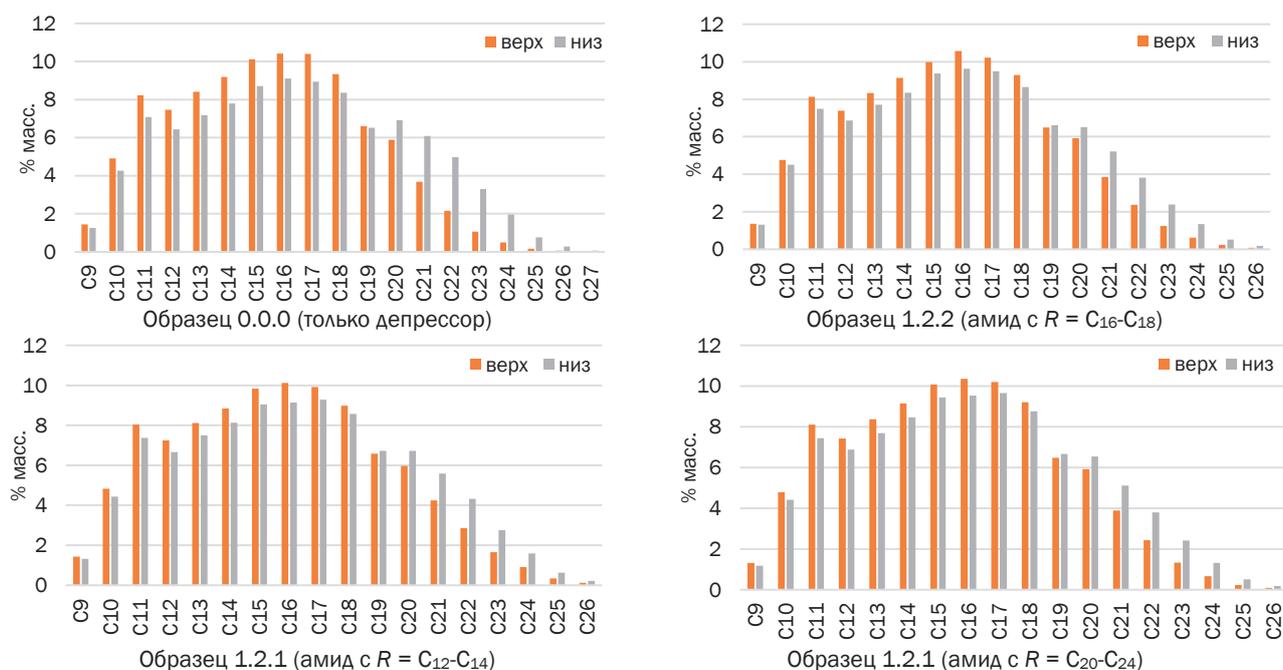


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в верхнем и нижнем слоях испытуемых образцов дизельного топлива 2

Fig. 3. Molecular-mass distribution of *n*-alkanes in the upper and lower layers of the tested diesel fuel 2 samples

только депрессор, нижний слой обогащен твердыми *n*-парафинами C₁₉+

На гистограммах молекулярно-массового распределения *n*-алканов в верхних и нижних слоях топлива 2 (см. рис. 3) видно, что ни один из образцов линейки амидов не прошел испытание на седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения успешно. Для всех образцов, начиная с *n*-алкана C₁₉, отмечается преобладание парафинов в нижнем слое над этим же показателем в верхнем слое, как и для не прошедших испытание образцов топлива 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования выявлено, что длина алкенильного радикала в молекуле амида алкенилянтарной кислоты, используемого в качестве диспергатора, в сочетании с депрессором полимерного типа оказывает влияние на показатели низкотемпературных свойств образцов дизельных топлив. Проявляемый эффект зависит от молекулярно-массового распределения *n*-алканов в базовом дизельном топливе и может по-разному проявляться на различных стадиях структурообразования в системе «зарождение → рост

кристаллов → сцепление их с образованием пространственной структуры».

Показано, что расслоение летних гидроочищенных дизельных топлив с разным молекулярно-массовым распределением *n*-алканов наблюдается при введении депрессора полимерного типа, который в условиях холодного хранения способствует образованию более крупных кристаллов, обладающих меньшей седиментационной устойчивостью по сравнению с той, что наблюдается в присутствии диспергатора.

Экспериментально установлено, что наилучший показатель седиментационной устойчивости в условиях холодного хранения в присутствии депрессорно-диспергирующих присадок проявляет образец дизельного топлива с большим содержанием *n*-алканов и с преобладанием низко- и среднемолекулярных *n*-алканов (топливо 1). Данное топливо показало более высокую приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам, содержащим в качестве диспергатора амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$, а также композицию, включающую амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$ и амид этилендиаминтетрауксусной кислоты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) // Известия Санкт-петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. N 29. С. 49–60. DOI: 10.15217/issn998984-9.2015.29.49. EDN: UDOGPB.
2. Афанасьев И.П., Алексеев С.З., Ишмурзин А.В., Лебедев Б.Л., Талалаев С.Ю. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива при последовательном совмещении процессов депарафинизации на катализаторе SGK-1 и гидрообессеривания на катализаторе КГУ-950 // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. N 4. С. 3–6. EDN: SFOADJ.
3. Бузырева Е.Д., Смышляева К.И. Диспергаторы парафинов для дизельного топлива // Актуальные проблемы науки и техники – 2022: материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов. Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2022. Т. 1. С. 116–117.
4. Sun M., Rezaei N., Firoozabadi A. Mitigating paraffin wax deposition by dispersants and crystal modifiers in flow testing // Fuel. 2022. Vol. 324. Pt. C. P. 124687. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124687.
5. Rudyak K.B., Polyanskii K.B., Vereshchagina N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. Depressant and dispersant additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. Vol. 58. P. 741–748. DOI: 10.1007/s10553-022-01444-x.
6. Iovleva E.L. Use of a depressant-dispersant additive during storage of diesel fuel // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. Vol. 990. P. 012003. DOI: 10.1088/1755-1315/990/1/012003.
7. Yang T., Yin S., Xie M., Chen F., Su B., Lin H., et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel // Fuel. 2020. Vol. 272. P. 117666. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117666.
8. Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Влияние физико-химических свойств депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 4. С. 612–619. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.
9. Ivanova L.V., Makarov I.A., Primerova O.V., Burov E.A., Sorokina A.S., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 3. С. 60–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIF.
10. Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. N 2. С. 163–171. DOI: 10.31857/S0028242120020033. EDN: HQREHE.
11. Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Топливные депрессорные присадки на основе эфиров жирных кислот таллового масла // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. N 237. С. 196–203. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203. EDN: EMLYEK.
12. Тубельцева А.Д., Иванова Л.В., Донская Е.С., Кошелев В.Н. Синтез и испытание амидов олеиновой кислоты в летних дизельных топливах // Технологии нефти и газа. 2022. N 6. С. 23–28. DOI: 10.32935/1815-2600-2022-143-6-23-28. EDN: BRXGHG.
13. Maithufi M.N., Joubert D.J., Klumperman B. Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25, no. 1. P. 162–171. DOI: 10.1021/ef1006287.
14. Patent no. 6786940B1, USA. Paraffin dispersants with a lubricity effect for distillates of petroleum products / B. Wenderoth, D. Hermeling. Application 19.10.1999; publication 27.04.2000.
15. Marie E., Chevalier Y., Brunel S., Eydoux F., Germaud L., Flores P. Settling of paraffin crystals in cooled middle distillate fuels // Journal of Colloid and Interface

Science. 2004. T. 269. N 1. С. 117–125. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.07.030.

16. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам: свойства и применение / пер. с англ.; под ред. А.М. Данилова. СПб.: Профессия, 2013. 927 с.

17. Савеленко В.Д., Ершов М.А., Махова У.А., Махмудова А.Э., Подлеснова Е.В., Низовцев А.В. [и др.]. Анализ рынка топливных присадок в России и перспективы импортозамещения // Нефтегазохимия. 2023. N 2. С. 12–19. DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.

18. Исаев Н.З.О., Джавадова Н.А.Г. Основные методы синтеза и области применения алкениллантарных ангидридов (мини-обзор) // Известия Тульского государственного

университета. Естественные науки. 2024. N 1. С. 3–20. DOI: 10.24412/2071-6176-2024-1-3-20. EDN: EWKMPL.

19. Кузьменко М.Ф., Давлетшин А.Р., Кузьменко Ф.Ф., Хамзин Ю.А., Ширияжданов Р.Р., Хайрудинов И.Р. [и др.]. Синтез дисперсантов на основе алкенилсукцинимидов для обеспечения соответствия моторных масел современным экологическим и эксплуатационным требованиям // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2015. N 2. С. 80–91. EDN: VQZZYD.

20. Patent no. 6071993A, USA. Paraffin dispersants for crude oil middle distillates / В. Wenderoth, L. Uzelac, D. Faul, G. Dralle-Voss. Application 28.05.1997; publication 06.06.2020.

REFERENCES

1. Kameshkov A.V., Gaile A.A. Production of diesel fuels with improved low temperature properties (review). *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. (In Russian), 2015;29:49-60. DOI: 10.15217/issn998984-9.2015.29.49. EDN: UDOGPB.

2. Afanas'ev I.P., Alekseev S.Z., Ishmurzin A.V., Lebedev B.L., Talalaev S.Yu. Development of industrial technology of the winter diesel fuel production with the sequential combination of the processes of deparaffination on the catalyst SGK-1 and the hydro-desulfurization on the catalyst of KGU-950. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*. 2014;(4):3-6. (In Russian). EDN: SFOADJ.

3. Buzyreva E.D., Smyshlyaeva K.I. Paraffin dispersants for diesel fuel. *Aktualnye problemy nauki i tekhniki – 2022: materialy XV Mezhdunar. nauch-prakt. konf. molodykh uchenykh i spetsialistov = Current issues of science and technology – 2022: Proceedings of the XVth International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists*. Ufa: Ufa State Petroleum Technological University; 2022, vol. 1, p. 116-117.

4. Sun M., Rezaei N., Firoozabadi A. Mitigating paraffin wax deposition by dispersants and crystal modifiers in flow testing. *Fuel*. 2022;324:124687. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124687.

5. Rudyak K.B., Polyanskii K.B., Vereshchagina N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. Depressant and dispersant additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022;58:741-748. DOI: 10.1007/s10553-022-01444-x.

6. Iovleva E.L. Use of a depressant-dispersant additive during storage of diesel fuel. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022;990:012003. DOI: 10.1088/1755-1315/990/1/012003.

7. Yang T., Yin S., Xie M., Chen F., Su B., Lin H., et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel. *Fuel*. 2020;272:117666. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117666.

8. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Influence of physicochemical properties of depressor additives on their performance in diesel fuels. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):612-619. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.

9. Ivanova L.V., Makarov I.A., Sorokina A.S., Burov E.A., Primerova O.V., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel. *ChemChemTech*. 2022;65(3):60-66. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIF.

10. Danilov A.M. A new look at fuel additives (review). *Neftekhimiya*. 2020;60(2):163-171. (In Russian). DOI: 10.31857/S0028242120020033. EDN: HQREHE.

11. Kurzin A.V., Evdokimov A.N. Pour point depressants for fuels based on tall oil fatty acid esters. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj lesotekhniceskoj akademii*. 2021;237:196-203. (In Russian). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203. EDN: EMLYEK.

12. Tubeltseva A.D., Ivanova L.V., Donskaya E.S., Koshelev V.N. Synthesis and study of oleic acid amides in the summer diesel fuels. *Oil and Gas Technologies*. 2022;6:23-28. (In Russian). DOI: 10.32935/1815-2600-2022-143-6-23-28. EDN: BRXGHG.

13. Maithufi M.N., Joubert D.J., Klumperman B. Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants. *Energy & Fuels*. 2011;25(1):162-171. DOI: 10.1021/ef1006287.

14. Wenderoth B., Hermeling D. *Paraffin dispersants with a lubricity effect for distillates of petroleum products*. Patent USA, no. 6786940B1; 2000.

15. Marie E., Chevalier Y., Brunel S., Eydoux F., Germanaud L., Flores P. Settling of paraffin crystals in cooled middle distillate fuels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;269(1):117-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.07.030.

16. Rudnick L.R. Lubricant additives. Chemistry and applications. CRC Press; 2003, 758 p. (Russ. ed.: *Prisadki k smazochnym materialam: svoystva i primenenie*. Saint Petersburg: Professiya; 2013, 927 p.).

17. Savelenko V.D., Ershov M.A., Makhova U.A., Makhmudova A.E., Podlesnova E.V., Nizovtsev A.V., et al. Analysis of the fuel additives market in Russia and prospects for import substitution. *Oil & Gas Chemistry*. 2023;2:12-19. (In Russian). DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.

18. Isayev N.Z., Javadova N.A. Synthesis, properties and areas of application of alkenylsuccinic anhydrides. *News of the Tula state university. Natural sciences*. 2024;1:3-20. (In Russian). DOI: 10.24412/2071-6176-2024-1-3-20. EDN: EWKMPL.

19. Kuzmenko M.F., Davletshin A.R., Kuzmenko F.F., Khamzin Yu.A., Shiriyaжданov R.R., Hairutdinov I.R., et al. Synthesis alkenyl succinimide dispersant to ensure compliance with motor oil modern environmental and operational requirements. *Innovatics and Expert Examination*. 2015;2:80-91. (In Russian). EDN: VQZZYD.

20. Wenderoth B., Uzelac L., Faul D., Dralle-Voss G. *Paraffin dispersants for crude oil middle distillates*. Patent USA, no. 6071993A; 2000.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тубельцева Анна Дмитриевна,
аспирант,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
✉ anna.tubeltseva@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-7602-9141>

Иванова Людмила Вячеславовна,
д.х.н., профессор, профессор,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
ivanova.l@gubkin.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

Лисечко Олеся Александровна,
лаборант,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
olesya.lisechko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2168-3862>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna D. Tubeltseva,
Postgraduate Student,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
✉ anna.tubeltseva@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-7602-9141>

Lyudmila V. Ivanova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
ivanova.l@gubkin.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

Olesya A. Lisechko,
Laboratory Assistant,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
olesya.lisechko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2168-3862>

Вклад авторов

А.Д. Тубельцева – разработка концепции, разработка методологии, курирование данных, проведение исследования, валидация результатов, визуализация, редактирование рукописи.
Л.В. Иванова – научное руководство, разработка концепции, разработка методологии, курирование данных, валидация результатов, редактирование рукописи, административное руководство исследовательским проектом, предоставление ресурсов.
О.А. Лисечко – курирование данных, формальный анализ, валидация результатов, проведение исследования, визуализация.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 19.11.2024.
Одобрена после рецензирования 27.01.2025.
Принята к публикации 28.02.2025.

Contribution of the authors

Anna D. Tubeltseva – conceptualization, methodology, data curation, investigation, validation, visualization, writing – editing.
Lyudmila V. Ivanova – supervision, conceptualization, methodology, data curation, validation, writing – editing, project administration, resources.
Olesya A. Lisechko – data curation, formal analysis, validation, investigation, visualization.

Conflict of interest

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 19.11.2024.
Approved after reviewing 27.01.2025.
Accepted for publication 28.02.2025.



Самоармированные полимерные композиты на основе политетрафторэтилена

О.Ж. Аюрова^{*,**✉}, В.Н. Корнопольцев^{***}, Е.В. Ковтунец^{***},
М.А. Неводов^{*}, Э.Т. Павлова^{*}, Б.З. Гармаев^{**}

^{*}Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация

^{**}Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

^{***}Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. Перспективным направлением в области переработки полимерных материалов является разработка самоармированных полимерных композитов, представляющих относительно новую группу композиционных материалов. Метод самоармирования позволяет комбинировать материалы одного полимера с различными молекулярными, супрамолекулярными и структурными особенностями. При этом высокие адгезионные и механические свойства самоармированных композитов обуславливаются образованием гомогенной системы с отсутствием межфазной границы. Вместе с тем самоармирование рассматривает возможность использования полимерных отходов для создания высокопрочных композитов, что обеспечивает снижение экологической нагрузки. Целью проведенного исследования являлось изучение фазового состава и свойств самоармированных полимерных композитов на основе политетрафторэтилена. Самоармированные композиты готовили смешением порошков промышленного и переработанного политетрафторэтилена, а затем подвергали компрессионному формованию и свободному спеканию. Методом рентгенофазового анализа рассчитывали степень кристалличности полученных материалов (41–68%). Результаты динамического механического анализа показали, что при введении порошка регенерированного политетрафторэтилена в промышленный политетрафторэтилен модуль упругости значительно увеличивается (до 2,0–3,1 ГПа). Исследование деформационно-прочностных характеристик показало возможность использования до 30 масс.% переработанного политетрафторэтилена, полученного путем механического истирания, для создания композитов с хорошими эксплуатационными свойствами. Итоги работы также иллюстрируют факт того, что фазовое состояние материала зависит от способа переработки полимерных отходов и является определяющим для теплостойкости и механических свойств полученных самоармированных полимерных композитов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, самоармированные композиты, структура, полимерные отходы, теплофизические свойства

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Бурятского государственного университета им. Доржи Банзарова, Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

Финансирование. Исследование проведено в рамках выполнения научно-исследовательской работы «Полимерные системы биомедицинского и конструкционного назначения» Бурятского государственного университета им. Доржи Банзарова, государственного задания Института физического материаловедения СО РАН (проект № 124041100130-3), государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты № 0273-2021-0007 и 0273-2021-0008).

Для цитирования: Аюрова О.Ж., Корнопольцев В.Н., Ковтунец Е.В., Неводов М.А., Павлова Э.Т., Гармаев Б.З. Самоармированные полимерные композиты на основе политетрафторэтилена // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 128–136. DOI: 10.21285/achb.960. EDN: PTTNHY.

Self-reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene

Oksana Zh. Ayurova^{*,**✉}, Vasily N. Kornopoltsev^{***}, Evgeny V. Kovtunets^{***},
Mikhail A. Nevodov^{*}, Erzhen T. Pavlova^{*}, Bair Z. Garmaev^{**}

^{*}Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

^{**}Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

^{***}Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. The development of self-reinforced polymer composites, representing a relatively new group of composite materials, is a promising direction in the field of polymer chemistry. The method of self-reinforcement is used to combine the materials of a single polymer possessing different molecular, supramolecular, and structural features. The high adhesion and mechanical properties of such self-reinforced composites are achieved by the formation of a homogeneous system without an interfacial boundary. In addition, self-reinforcement offers the opportunity of using polymer waste for manufacturing high-strength composites, thus contributing to environmental load mitigation. In this work, we investigate the phase composition and properties of self-reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene. Self-reinforced composites were prepared by mixing powders of industrial and recycled polytetrafluoroethylene followed by compression molding and pressureless sintering. The crystallinity degree of the as-obtained materials calculated by X-ray phase analysis equaled 41–68%. The performed dynamic mechanical analysis showed that the introduction of a powder of regenerated polytetrafluoroethylene into industrial polytetrafluoroethylene increases the elastic modulus of the obtained materials significantly (up to 2.0–3.1 GPa). The study of deformation and strength characteristics confirmed the feasibility of using up to 30 wt% of recycled polytetrafluoroethylene, obtained by mechanical abrasion, for manufacturing composites with good performance properties. The findings also indicate that the phase composition of the material depends on the method of polymer waste processing, determining the heat resistance and mechanical properties of the obtained self-reinforced polymer composites.

Keywords: polytetrafluoroethylene, self-reinforced composites, structure, polymer waste, thermophysical properties

Acknowledgments. The equipment of the Center for Collective Use of the Banzarov Buryat State University and the Center for Collective Use of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS was used for this work.

Funding. The work was carried out within the framework of the research work “Polymer systems for biomedical and structural purposes” of the Banzarov Buryat State University, state assignment of the Institute of Physical Materials Science SB RAS (project no. 124041100130-3), state assignment of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (projects no. 0273-2021-0007 and 0273-2021-0008).

For citation: Ayurova O.Zh., Kornopoltsev V.N., Kovtunets E.V., Nevodov M.A., Pavlova E.T., Garmaev B.Z. Self-reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):128-136. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.960. EDN: PTTHNY.

ВВЕДЕНИЕ

Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы – одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире [1, 2]. Самоармирование является одним из перспективных методов переработки материалов, позволяющим изготавливать высокопрочные термопластичные полимерные композиты [3, 4]. Самоармированные полимерные композиты имеют множество преимуществ, включая термоформуемость, высокую прочность и жесткость, отличную ударпрочность при низкой плотности, высокую биоразлагаемость [3, 5, 6]. Отличительной особенностью этого типа композитов является возможность их полной переработки, поскольку самоармированный полимерный композит изготавливается из одного полимерного материала, который

служит одновременно и матрицей, и армирующим элементом, что позволяет повторно переработать использованные изделия из самоармированных композитов без необходимости разделения, как в других видах композиционных материалов [7–9]. Благодаря относительной однородности в этой однокомпонентной системе достигается идеальное взаимодействие между матрицей и армирующим компонентом (это невозможно в гетерогенных композитах), что обеспечивает лучшую адгезию и облегчает передачу напряжения между матрицей и наполнителем [3]. Для получения самоармированных полимерных композитов могут быть использованы разные кристаллические формы аморфно-кристаллических полимеров (полиморфизм), разные супрамолекулярные структуры или разные сорта одного полимера. Например, монополимерный композит

может содержать более жесткую фазу в качестве армирующего элемента и менее жесткую фазу в качестве матрицы. Продукты переработки полимерных отходов также можно рассматривать в производстве самоармированных полимерных композитов в зависимости от требуемых свойств композита [3, 10].

Целью проведенного исследования являлась оценка возможности использования продуктов переработки отходов политетрафторэтилена для создания самоармированных композитов, а также изучение свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы использовали промышленный политетрафторэтилен (ПТФЭ_{пром.}) производства ООО ТД «Кирово-Чепецкая химическая компания»¹. В качестве армирующего компонента – порошок переработанного политетрафторэтилена (ПТФЭ_{изм.}, Томфлон), полученный разными методами переработки отходов полимера. ПТФЭ_{изм.} представляет собой порошок политетрафторэтилена, полученный переработкой отходов полимера путем механического истирания на обдирочном корундовом круге (линейная скорость скольжения 27 м/с при нагрузке 1 МПа на спроектированной и изготовленной установке) [11]. Томфлон, в свою очередь, это ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки ТОМФЛОНTM, представляющий рыхлый рассыпчатый порошок белого цвета с размером частиц ~5 мкм² производства ООО «Фторполимерные технологии» (г. Томск, Россия), который получают комбинационным методом переработки отходов политетрафторэтилена, сочетаящим радиационную и механическую обработку [12].

Самоармированные полимерные композиты готовили путем смешения порошков промышленного и переработанного политетрафторэтилена (ПТФЭ_{изм.}, Томфлон) на высокоскоростной лопастной мельнице при скорости 2800 об/мин. Содержание переработанного политетрафторэтилена в полимерном композите составляло 5, 10, 20, 30 масс.%. Полимерную смесь формовали методом холодного прессования (27 °С, 50 МПа) с последующим свободным спеканием при 370±5 °С в печи

в воздушной атмосфере (скорость нагрева 100 °С/ч, выдержка 0,5 ч на 1 мм толщины образца, охлаждение в закрытой печи).

Размеры частиц переработанного политетрафторэтилена (ПТФЭ_{изм.}) определяли на наносайзере SALD-7500nano (Shimadzu, Япония), а также методом растровой электронной микроскопии на микроскопе высокого разрешения JEOL JSM-6000.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковых дифрактометрах D2 PHASER (Bruker, Германия) и TDM-20 (Tongda, Китай) в интервале $2\theta = 4-70^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$ (CuK α -излучение, комнатная температура). Обработку экспериментальных данных методами полнопрофильного анализа и расчет степени кристалличности выполняли с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 [12].

Теплофизические свойства (модуль накопления E', модуль потерь E'', тангенс угла механических потерь tg δ) образцов определяли на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C (Netzsch, Германия) в температурном интервале 25–500 °С при скорости нагрева 5 К·мин⁻¹ в режиме пенетрации, диаметр проникающего конца пуансона составлял 3 мм.

Определение прочности и свойств деформации материала вплоть до его разрушения проводили по ГОСТ 11262-80³ на испытательной машине Instron 3367 (Instron, США) при скорости движения траверсов 200 мм/мин. Для испытаний использовали образцы в виде лопатки (тип 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлено микроизображение измельченного порошка отходов политетрафторэтилена. Размеры частиц порошка ПТФЭ_{изм.}, получаемого механическим истиранием, имеют большой разброс и находятся в диапазоне 0,5–250 мкм. Согласно диаграмме (см. рис. 1, b), средний размер частиц составляет 17 мкм.

Рентгенографическим методом определена степень кристалличности полученных самоармированных полимерных композитов. Результаты профильного анализа исследованных образцов представлены в таблице.

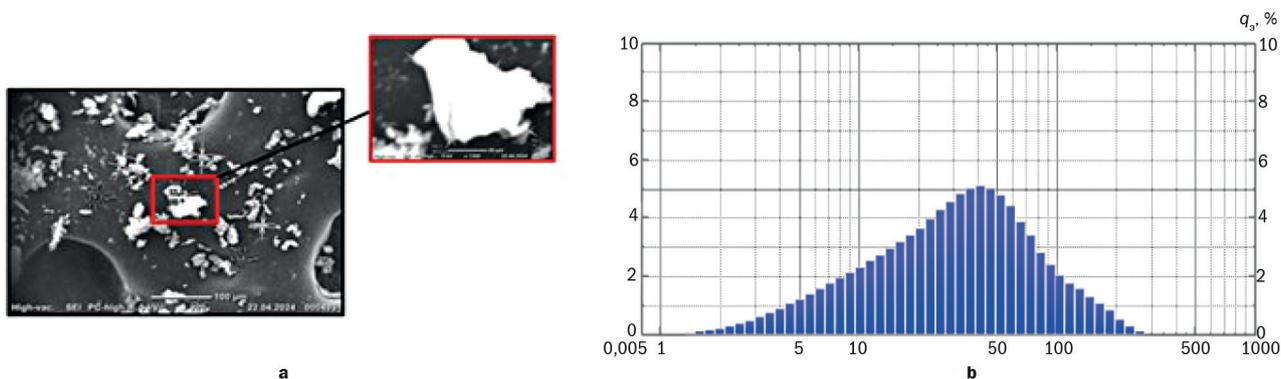


Рис. 1. Микроизображение (а) и диаграмма (b) измельченного порошка отходов политетрафторэтилена

Fig. 1. Microimage (a) and diagram (b) of the ground polytetrafluoroethylene waste powder

¹ ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. 16 с.

² ТУ 2213-001-12435252-03. Порошок РТФЕ Томфлон.

³ ГОСТ 11262-80 (СТ СЭВ 1199-80). Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Издательство стандартов, 1986. 16 с.

Фазовый состав полученных полимерных материалов

Phase composition of the obtained polymer materials

Образец	Фазовая область	Площадь
ПТФЭ _{пром.} /ПТФЭ _{изм.} (80/20 масс.%)	Аморфная область I (17,55° 2θ)	6148,2595
	Аморфная область II (38,62° 2θ)	11151,8073
	Кристаллическая область	4410,188
Степень кристалличности = 41,8%		
ПТФЭ _{пром.} /Томфлон (80/20 масс.%)	Аморфная область I (18,04° 2θ)	8256,87617
	Аморфная область II (38,76° 2θ)	15611,7727
	Кристаллическая область	8788,76292
Степень кристалличности = 57,7%		
ПТФЭ _{пром.} /ПТФЭ _{изм.} (70/30 масс.%)	Аморфная область I (16,27° 2θ)	1601,54357
	Аморфная область II (37,48° 2θ)	9018,54478
	Кристаллическая область	2185,21767
Степень кристалличности = 51,7%		
ПТФЭ _{пром.} /Томфлон (70/30 масс.%)	Аморфная область I (9,8° 2θ)	2215,12779
	Аморфная область II (37,13° 2θ)	7116,64923
	Кристаллическая область	4841,37617
Степень кристалличности = 68,6%		

Примечание. Степень кристалличности рассчитывали как отношение доли кристаллической области к долям кристаллической и аморфной области I.

На основании полученных данных были рассчитаны количественные соотношения кристаллической и аморфных областей самоармированных полимерных композитов составов ПТФЭ_{пром.}/ПТФЭ_{изм.} и ПТФЭ_{пром.}/Томфлон, а также степени кристалличности в зависимости от технологии переработки (см. таблицу). Во многих исследованиях сообщается об изменении степени кристалличности полимеров в зависимости от способов переработки [13–15]. Тем не менее данные о кристалличности полимерных смесей с использованием переработанных полимеров отсутствуют.

Исследование теплофизических свойств полученных самоармированных полимерных композитов позволит определить температурные условия переработки полимерных материалов в готовые изделия, а также температурные режимы эксплуатации изделий.

На рис. 2 представлен вязкоупругий отклик полученных самоармированных полимерных композитов на механическое воздействие при постоянной частоте в интервале температур 25–500 °С. Показано, что значительные динамические потери наблюдаются в интервалах температур фазовых (~25–40 и ~325–327 °С) и релаксационного (~150 °С) переходов (см. рис. 2). В интервале ~25–40 °С наблюдается β-релаксация, связанная с твердофазными превращениями I и II рода, происходящими в кристаллической области полимера. Твердофазный переход I рода при 25–30 °С вызван изменениями параметров элементарной ячейки кристаллита. Твердофазный переход II рода при ~40 °С связан с потерей спиральной хиральности длинноцепочечной молекулы кристалла политетрафторэтилена, то есть элемента симметрии кристалла [16, 17]. В работе [18] сообщается, что при атмосферном давлении и температуре в пределах нескольких десятков градусов Цельсия политетрафторэтилен находится в трех твердофазных состояниях (II, IV и I). В фазе II при температуре ниже 19 °С полимер имеет хорошо упорядоченную триклинную элементарную ячейку. Макромолекулы имеют спиральную конформацию 13/6 (единиц на виток). При 19 °С происходит

переход «порядок – беспорядок», представляющий собой переориентацию (вращение) макромолекул вокруг их осей. Молекулы слегка раскручиваются и принимают конформацию 15/7. Эта промежуточная фаза (IV) имеет метрически-гексагональную элементарную ячейку и сохраняется до 30 °С. При температуре выше 30 °С происходит дальнейшее вращательное разупорядочение и раскручивание спиралей (по мере увеличения температуры). В этой фазе I спиральная конформация 15/7 постепенно уступает место усредненной конформации 2/1 (плоский зигзаг). На рис. 2, с видно, что интенсивность пиков β-релаксации полимерных композитов увеличивается с повышением кристалличности. Подобные результаты показаны в работе [16].

Для полученных самоармированных композитов с повышением степени кристалличности наблюдается увеличение модуля упругости E' в 2–4 раза по сравнению с промышленным политетрафторэтиленом (см. рис. 2, а). Возможно, это объясняется тем, что образуются кристаллиты с новой морфологией [17]. В исследовании [19] авторами показано, что модуль упругости увеличивается с концентрацией кристаллитов и чем меньше размер кристаллитов, тем большим модулем упругости обладает полимер. Наибольшая жесткость (E'), наблюдаемая в интервале 25–34 °С, сопровождается плохой способностью материалов рассеивать энергию (E'') (см. рис. 2, b). На зависимости для модуля упругости с повышением температуры наблюдается постепенное снижение жесткости, связанное с переходом материала из стеклообразного состояния в высокоэластичное. В области ~150 °С полученные полимерные композиты характеризуются одним α-релаксационным переходом, связанным со стеклованием аморфной области полученного композита, что аналогично поведению гомогенных однородных полимеров (см. рис. 2, с) [20, 21]. В то же время с увеличением степени кристалличности полимерных композитов α-переход расширяется, становится асимметричным (см. рис. 2, с), а интенсивность пика уменьшается. Это свидетельствует о том, что в компо-

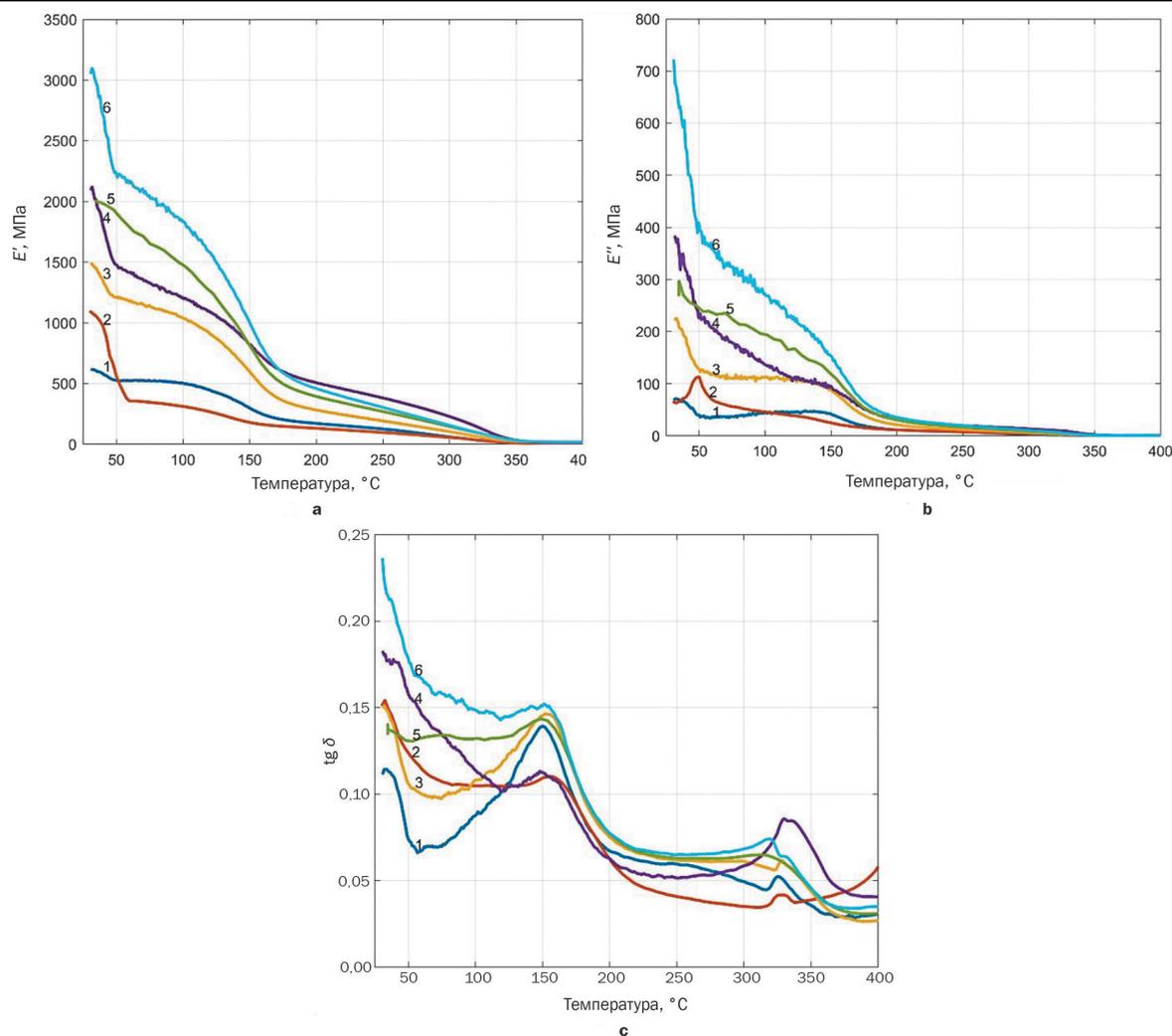


Рис. 2. Теплофизические свойства: а – модуль упругости; б – модуль потерь; с – тангенс угла механических потерь (1–3 – фторполимеры: 1 – ПТФЭ_{пром.}, 2 – ПТФЭ_{изм.}, 3 – Томфлон; 4–6 – самоармированные полимерные композиты различного состава: 4 – ПТФЭ_{пром.}/Томфлон (80/20 масс.%), 5 – ПТФЭ_{пром.}/ПТФЭ_{изм.} (80/20 масс.%), 6 – ПТФЭ_{пром.}/Томфлон (70/30 масс.%))

Fig. 2. Thermophysical properties: a – elastic modulus; b – loss modulus; c – mechanical loss tangent (1–3 – fluoropolymers: 1 – PTFE_{man}, 2 – PTFE_{gr}, 3 – Tomflon; 4–6 – self-reinforced polymer composites of the composition: 4 – PTFE_{man}/Tomflon (80/20 wt.%), 5 – PTFE_{man}/PTFE_{gr} (80/20 wt.%), 6 – PTFE_{man}/Tomflon (70/30 wt.%))

зитах происходит частичное упорядочение аморфной фазы [21]. Существенное изменение свойств самоармированных полимерных композитов наблюдается в области температуры плавления 325–327 °С. Оно связано с тем, что кристаллическая фаза материала исчезает и упругость образца резко уменьшается (см. рис. 2).

Рассмотрено влияние армирования промышленного политетрафторэтилена переработанным полимером на механические свойства. Установлено, что прочность при разрыве δ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p полученных самоармированных композитов для всего диапазона составов отличаются от соответствующих величин промышленного политетрафторэтилена (рис. 3), уменьшаясь с увеличением содержания регенерированного полимера. Так, при наполнении 5 масс.% для самоармированного полимерного композита состава ПТФЭ_{пром.}/ПТФЭ_{изм.} механические свойства находятся на уровне свойств промышленного политетрафторэтилена

($\sigma_p = 23,5$ МПа; $\epsilon_p = 418\%$), тогда как при использовании порошка Томфлон уже при малом наполнении происходит резкое снижение деформационно-прочностных свойств. При наполнении порошком ПТФЭ_{изм.} наблюдается ухудшение механических свойств в меньшей степени, нежели при применении порошка Томфлон, что связано с технологией переработки полимерных отходов. При переработке отходов политетрафторэтилена простым истиранием возможна частичная механодеструкция полимера, что сопровождается незначительным уменьшением молекулярной массы. При радиационном способе получения порошка Томфлон, деструкция полимера происходит в результате разрыва макромолекул под действием потока электронов или γ -квантов, что приводит к уменьшению молекулярной массы примерно в 10–30 раз и, как следствие, к снижению физико-механических свойств [12].

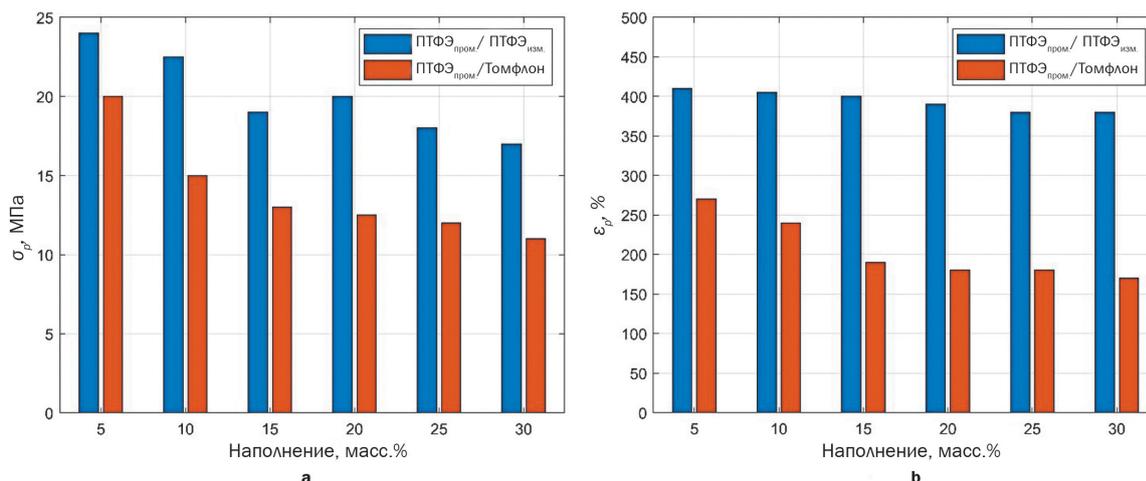


Рис. 3. Прочность при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б) самоармированных полимерных композитов
Fig. 3. Tensile strength (a) and relative elongation at break (b) of self-reinforced polymer composites

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены самоармированные полимерные композиты на основе политетрафторэтилена и продуктов переработки его отходов. Сравнительное исследование композитов показало, что теплофизические и механические свойства зависят от способа переработки и содержания армирующего наполнителя. С повышением степени кристалличности наблюдается увеличение модуля упругости материалов в 2–4 раза, вероятно, обусловленное образованием мелких кристаллитов.

Результаты деформационно-прочностных характеристик показали возможность использования переработанного политетрафторэтилена, полученного путем механического истирания, в диапазоне наполнения от 5 до 30 масс.% для создания композитов с хорошими эксплуатационными свойствами ($\sigma_p = 17\text{--}24$ МПа; $\varepsilon_p = 370\text{--}410\%$). Деформационно-прочностные свойства порошком промышленного политетрафторэтилена, армированного порошком Томфлон, уменьшаются практически в 2 раза, что связано с низкой молекулярной массой переработанного полимера.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Keskiäsaari A., Butylina S., Kärki T. Use of construction and demolition wastes as mineral fillers in hybrid wood-polymer composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133, no. 19. DOI: 10.1002/app.43412.
2. Singh M.K., Mohanty A.K., Misra M. Upcycling of waste polyolefins in natural fiber and sustainable filler-based biocomposites: a study on recent developments and future perspectives // *Composites Part B: Engineering*. 2023. Vol. 263. P. 110852. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110852.
3. Babu K., Mensah R.A., Shanmugam V., Rashedi A., Athimoolam P., Aseer J.R., et al. Self-reinforced polymer composites: an opportunity to recycle plastic wastes and their future trends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. Vol. 139, no. 46. P. e53143 DOI: 10.1002/app.53143.
4. Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: a review // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35, no. 10. P. 1288–1310. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002.
5. Swolfs Y., Zhang Q., Baets J., Verpoest I. The influence of process parameters on the properties of hot compacted self-reinforced polypropylene composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. Vol. 65. P. 38–46. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.05.022.
6. Ku H., Wang H., Pattarachaiyakooop N., Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites // *Composites Part B: Engineering*. 2011. Vol. 42, no. 4. P. 856–873. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.01.010.
7. Andrzejewski J., Przyszczykowski P., Szostak M. Development and characterization of poly(ethylene terephthalate) based injection molded self-reinforced composites. Direct reinforcement by overmolding the composite inserts // *Materials & Design*. 2018. Vol. 153. P. 273–286. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.084.
8. Zhao Z.H., Chen J.N. Preparation of single-polytetrafluoroethylene composites by the processes of compression molding and free sintering // *Composites Part B: Engineering*. 2011. Vol. 42, no. 5. P. 1306–1310. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.01.005.
9. Törmälä P. Biodegradable self-reinforced composite materials; manufacturing structure and mechanical properties // *Clinical Materials*. 1992. Vol. 10, no. 1-2. P. 29–34. DOI: 10.1016/0267-6605(92)90081-4.
10. Zhang M., Tian X., Cao H., Liu T., Zia A.A., Li D. 3D printing of fully recyclable continuous fiber self-reinforced composites utilizing supercooled polymer melts // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023. Vol. 169. P. 107513. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107513.
11. Корнопольцев В.Н., Аюрова О.Ж., Дашицыренова М.С., Ильина О.В., Могнонов Д.М. Получение, исследование и применение композитов на основе фторполимерных отходов // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94. N 7. С. 818–823. DOI: 10.31857/S004446182107001X. EDN: OQUWJS.
12. Ayurova O., Kornopol'tsev V., Khagleev A., Kurbatov R., Mishigdorzhyn U., Dyakonov A., et al. Wear-resistant elasto-

meric composites based on unvulcanized rubber compound and recycled polytetrafluoroethylene // *Lubricants*. 2024. Vol. 12, no. 2. P. 29. DOI: 10.3390/lubricants12020029.

13. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Игнатъева Л.Н., Антипов Е.М. Рентгеновское исследование кристаллической фазы в образцах политетрафторэтилена // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. N 4. С. 657–662. EDN: MSQJUT.

14. Yassien K.M., El-Zahhar A.A. Investigation on the properties of gamma irradiated of polytetrafluoroethylene fibers // *Microscopy: Research & Technique*. 2019. Vol. 82, no. 12. P. 2054–2060. DOI: 10.1002/jemt.23377.

15. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. Modification of perfluorinated polymers by high-energy irradiation // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2004. Vol. 125, no. 6. P. 863–873. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.01.020.

16. Brown E.N., Rae P.J., Orler E.B., Gray G.T., Dattelbaum D.M. The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE) // *Materials Science and Engineering: C*. 2006. Vol. 26, no. 8. P. 1338–1343. DOI: 10.1016/j.msec.2005.08.009.

17. Henri V., Dantras E., Lacabanne C., Dieudonne A., Koliatene F. Thermal ageing of PTFE in the melted state: Influence

of interdiffusion on the physicochemical structure // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 171. P. 109053. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109053.

18. Holt D.B., Farmer B.L. Modeling of helix reversal defects in polytetrafluoroethylene: II. Molecular dynamics simulations // *Polymer*. 1999. Vol. 40, no. 16. P. 4673–4684. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00076-2.

19. Аскадский А.А., Мацевич Т.А. Влияние степени кристалличности на модуль упругости в высокоэластическом состоянии полимеров // *Пластические массы*. 2022. N 3-4. С. 11–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-11-15. EDN: NJJZWP.

20. Blumm J., Lindemann A., Meyer M., Strasser C. Characterization of PTFE using advanced thermal analysis techniques // *International Journal of Thermophysics*. 2010. Vol. 31. P. 1919–1927. DOI: 10.1007/s10765-008-0512-z.

21. Аюрова О.Ж., Кожевникова Н.М., Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М. Теплофизические свойства полимерного композита политетрафторэтилен/CaF₂-оксифторидное стекло // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95. N 3. С. 337–343. DOI: 10.31857/S0044461822030057. EDN: DEWDAL.

REFERENCES

1. Keskiisaari A., Butylina S., Kärki T. Use of construction and demolition wastes as mineral fillers in hybrid wood-polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133(19). DOI: 10.1002/app.43412.

2. Singh M.K., Mohanty A.K., Misra M. Upcycling of waste polyolefins in natural fiber and sustainable filler-based biocomposites: a study on recent developments and future perspectives. *Composites Part B: Engineering*. 2023;263:110852. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110852.

3. Babu K., Mensah R.A., Shanmugam V., Rashedi A., Athimoolam P., Aseer J.R., et al. Self-reinforced polymer composites: an opportunity to recycle plastic wastes and their future trends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2022;139(46):e53143 DOI: 10.1002/app.53143.

4. Kmetty Á., Bárányi T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: a review. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(10):1288-1310. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002.

5. Swolfs Y., Zhang Q., Baets J., Verpoest I. The influence of process parameters on the properties of hot compacted self-reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;65:38-46. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.05.022.

6. Ku H., Wang H., Pattarachaiyakoo P., Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2011;42(4):856-873. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.01.010.

7. Andrzejewski J., Przychycki P., Szostak M. Development and characterization of poly(ethylene terephthalate) based injection molded self-reinforced composites. Direct reinforcement by overmolding the composite inserts. *Materials & Design*. 2018;153:273-286. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.084.

8. Zhao Z.H., Chen J.N. Preparation of single-polytetrafluoroethylene composites by the processes of compression molding and free sintering. *Composites*

Part B: Engineering. 2011;42(5):1306-1310. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.01.005.

9. Törmälä P. Biodegradable self-reinforced composite materials; manufacturing structure and mechanical properties. *Clinical Materials*. 1992;10(1-2):29-34. DOI: 10.1016/0267-6605(92)90081-4.

10. Zhang M., Tian X., Cao H., Liu T., Zia A.A., Li D. 3D printing of fully recyclable continuous fiber self-reinforced composites utilizing supercooled polymer melts. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023;169:107513. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107513.

11. Kornopol'tsev V.N., Ayurova O.Z., Dashitsyrenova M.S., Il'ina O.V., Mognonov D.M. Preparation, study, and use of composites based on fluoropolymer waste. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2021;94(7):873-878. (In Russian). DOI: 10.31857/S004446182107001X. EDN: OQUWJS.

12. Ayurova O., Kornopol'tsev V., Khagleev A., Kurbatov R., Mishigdorzhyn U., Dyakonov A., et al. Wear-resistant elastomeric composites based on unvulcanized rubber compound and recycled polytetrafluoroethylene. *Lubricants*. 2024;12(2):29. DOI: 10.3390/lubricants12020029.

13. Lebedev Yu.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Ignat'eva L.N., Antipov E.M. X-ray study of the crystalline phase in polytetrafluoroethylene samples. *Kristallografiya*. 2010;55(4):657-662. (In Russian). EDN: MSQJUT.

14. Yassien K.M., El-Zahhar A.A. Investigation on the properties of gamma irradiated of polytetrafluoroethylene fibers. *Microscopy: Research & Technique*. 2019;82(12):2054-2060. DOI: 10.1002/jemt.23377.

15. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. Modification of perfluorinated polymers by high-energy irradiation. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2004;125(6):863-873. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.01.020.

16. Brown E.N., Rae P.J., Orler E.B., Gray G.T., Dattelbaum D.M. The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Materials Science and Engineering: C*. 2006;26(8):1338-1343. DOI: 10.1016/j.msec.2005.08.009.

17. Henri V., Dantras E., Lacabanne C., Dieudonne A., Koliatene F. Thermal ageing of PTFE in the melted state: Influence of interdiffusion on the physicochemical structure. *Polymer Degradation and Stability*. 2020;171:109053. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109053.

18. Holt D.B., Farmer B.L. Modeling of helix reversal defects in polytetrafluoroethylene: II. Molecular dynamics simulations. *Polymer*. 1999;40(16):4673-4684. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00076-2.

19. Askadskii A.A., Matseevich T.A. Influence of the degree of crystallinity on the elastic modulus in rubbery state of polymers. *Plasticheskie massy*. 2022;3-4:11-15.

(In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-11-15. EDN: NJJZWP.

20. Blumm J., Lindemann A., Meyer M., Strasser C. Characterization of PTFE using advanced thermal analysis techniques. *International Journal of Thermophysics*. 2010;31:1919-1927. DOI: 10.1007/s10765-008-0512-z.

21. Ayurova O.Zh., Kozhevnikova N.M., Kornopol'tsev V.N., Mogonov D.M. Thermophysical properties of the polymer composite polytetrafluoroethylene/CaF₂-oxyfluoride glass. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2022;95(3):337-343. DOI: 10.31857/S0044461822030057. EDN: DEWDAL.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аюрова Оксана Жимбеевна,

к.т.н.,
доцент,
Бурятский государственный
университет им. Д. Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
старший научный сотрудник,
Институт физического
материаловедения СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ chem88@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>

Корнопольцев Василий Николаевич,

к.т.н., научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
kompo@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-1970-2945>

Ковтунец Евгений Викторович,

научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
kovtunets@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

Невовод Михаил Александрович,

магистрант,
Бурятский государственный
университет им. Д. Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
misha.nevodov@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-4318-5423>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oksana Zh. Ayurova,

Cand. Sci. (Engineering),
Associate Professor,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation;
Senior Researcher,
Institute of Physical Materials
Science SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ chem88@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>

Vasily N. Kornopol'tsev,

Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Baikal Institute of Nature
Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
kompo@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-1970-2945>

Evgeny V. Kovtunets,

Researcher,
Baikal Institute of Nature
Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
kovtunets@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

Mikhail A. Nevodov,

Master's Student,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
misha.nevodov@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-4318-5423>

Павлова Эржена Тугденовна,
к.х.н., доцент, заведующий кафедрой,
Бурятский государственный
университет им. Д. Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
erzhen@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7468-4391>

Гармаев Баир Заятуевич,
к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Институт физического
материаловедения СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
bair.garmaev@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-6086-3658>

Erzhena T. Pavlova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Department,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
erzhen@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7468-4391>

Bair Z. Garmaev,
Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Head of the Laboratory,
Institute of Physical Materials
Science SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
bair.garmaev@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-6086-3658>

Вклад авторов

О.Ж. Аюрова – разработка концепции,
проведение исследования, написание
рукописи – рецензирование и редактирование.
В.Н. Корнопольцев – проведение исследования.
Е.В. Ковтунец – программное обеспечение.
М.А. Неводов – проведение исследования.
Э.Т. Павлова – проведение исследования.
Б.З. Гармаев – формальный анализ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 02.10.2024.
Одобрена после рецензирования 01.11.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.*

Contribution of the authors

Oksana Zh. Ayurova – conceptualization,
investigation, writing – review & editing.
Vasily N. Kornopoltsev – investigation.
Evgeny V. Kovtunets – software.
Mikhail A. Nevodov – investigation.
Erzhena T. Pavlova – investigation.
Bair Z. Garmaev – formal analysis.

Conflict of interest

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 02.10.2024.
Approved after reviewing 01.11.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.*



Изучение антибиотикорезистентности молочнокислых бактерий *Latilactobacillus sakei*

А.П. Никифорова*✉, В.М. Позняковский**

*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

**Кемеровский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения
Российской Федерации, Кемерово, Российская Федерация

Аннотация. Одной из наиболее серьезных проблем здравоохранения во всем мире является повышение устойчивости к антибиотикам. Следствием этой проблемы являются сложности при лечении некоторых заболеваний, рост смертности, увеличение медицинских расходов. Известно, что передача через пищевые цепи представляет собой один из важнейших путей распространения устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий. По данным, представленным в российской и зарубежной литературе, молочнокислые бактерии могут служить резервуаром для передачи генов устойчивости к антибиотикам. В связи с этим важное значение имеет изучение антибиотикорезистентности штаммов молочнокислых бактерий, применяемых при производстве пищевых продуктов, особенно тех, которые не проходят термообработку перед употреблением в пищу. Целью проведенного исследования являлось изучение устойчивости к антибактериальным препаратам молочнокислых бактерий вида *Latilactobacillus sakei*. В работе было исследовано четыре штамма бактерий этого вида. Исследование было проведено с применением диско-диффузионного метода. Установлено, что изученные штаммы не обладали устойчивостью к большинству рассмотренных антибиотиков. Наименьшую устойчивость к антибиотикам показал штамм DSM 20017, который являлся чувствительным ко всем исследованным препаратам. Остальные изученные штаммы также продемонстрировали чувствительность к большинству препаратов, но показали промежуточную чувствительность к отдельным антибиотикам. Для более полной характеристики устойчивости молочнокислых бактерий вида *Latilactobacillus sakei* к антибиотикам требуется проведение дополнительных исследований, касающихся фенотипической устойчивости изучаемых штаммов.

Ключевые слова: *Latilactobacillus sakei*, молочнокислые бактерии, антибиотики, пробиотики, антибиотикорезистентность

Для цитирования: Никифорова А.П., Позняковский В.М. Изучение антибиотикорезистентности молочнокислых бактерий *Latilactobacillus sakei* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 137–142. DOI: 10.21285/achb.966. EDN: ZCNHEA.

BRIEF COMMUNICATION

Antibiotic resistance of *Latilactobacillus sakei* lactic acid bacteria

Anna P. Nikiforova*✉, Valery M. Poznyakovsky**

*ITMO University, Saint Petersburg, Russian Federation

**Kemerovo State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation,
Kemerovo, Russian Federation

Abstract. Antimicrobial resistance represents a serious threat to public health due to such negative consequences as the difficulty of treating certain diseases, higher mortality, and increased medical costs. Transmission through food chains is known to be one of the most important routes for the spread of antibiotic-resistant bacterial strains. According to scientific publications, lactic acid bacteria can serve as a reservoir for the transmission of antibiotic resistance genes. In this regard, it is important to study the antibiotic resistance of lactic acid bacteria strains

used in food industry, particularly those not subjected to heat treatment prior to consumption. In this article, we investigate the resistance of *Latilactobacillus sakei* lactic acid bacteria to antibacterial preparations by a disk diffusion susceptibility test. The strains under study were not resistant to most of the antibiotics considered. The DSM 20017 strain, which was sensitive to all tested preparations, showed the least resistance to antibiotics. Other strains also demonstrated sensitivity to most of the studied antibacterial preparations, although with an intermediate sensitivity to certain antibiotics. Further research is required for a comprehensive characterization of the phenotypic resistance of *Latilactobacillus sakei* bacteria to antibiotics.

Keywords: *Latilactobacillus sakei*, lactic acid bacteria, antibiotics, probiotics, antibiotic resistance

For citation: Nikiforova A.P., Poznyakovskiy V.M. Antibiotic resistance of *Latilactobacillus sakei* lactic acid bacteria. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):137-142. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.966. EDN: ZCNHEA.

ВВЕДЕНИЕ

Молочнокислые бактерии имеют важное промышленное значение. Они используются для производства большого ассортимента пищевых продуктов. Известно, что их применяют и для производства пробиотических препаратов. Также антимикробные свойства молочнокислых бактерий в отношении патогенной и условно патогенной микрофлоры обеспечивают их применение в качестве антимикробных культур в пищевой промышленности.

Многие виды молочнокислых бактерий входят в состав микрофлоры желудочно-кишечного тракта человека и животных. Исследования, проведенные зарубежными учеными, показали, что регулярное употребление продуктов, содержащих пробиотические штаммы бактерий, имеет множество преимуществ для здоровья человека. Например, получены положительные результаты, касающиеся применения пробиотиков при диабете, ожирении, аллергии, для улучшения состояния нервной системы [1, 2]. Доказано, что некоторые из пробиотических штаммов бактерий способны угнетать патогенную микрофлору, имеют противовоспалительную активность [2]. Также установлено, что употребление ферментированных пищевых продуктов, которые зачастую производятся с применением пробиотических штаммов бактерий, положительно влияет на здоровье человека при диабете, ожирении, высоком уровне холестерина и других заболеваниях [3].

Молочнокислые бактерии считаются безопасными для человека, животных и окружающей среды. В то же время, несмотря на многочисленные положительные свойства молочнокислых бактерий, серьезной проблемой является приобретенная устойчивость к противомикробным препаратам среди штаммов этих бактерий [4]. В последние годы эта проблема приобрела большую важность. Так, в 2019 г. Всемирная организация здравоохранения отнесла устойчивость к антибиотикам к 10 наиболее важным угрозам общественного здравоохранения. По оценкам Европейской комиссии, толерантность бактерий к антибиотикам приводит к смерти более чем 35 тыс. людей каждый год в Европейской экономической зоне, вследствие этого значительно возрастают затраты на здравоохранение.

Известно, что молочнокислые бактерии могут служить резервуаром для передачи генов устойчивости к антибиотикам, кроме того, передача через пищевые

цепи является одним из важных путей распространения толерантности бактерий к противомикробным препаратам [4, 5]. В частности это касается пищевых продуктов, которые не проходят этап термообработки перед употреблением [6–8].

В связи с вышесказанным необходимо уделять внимание выбору и изучению свойств потенциально пробиотических штаммов по отношению к противомикробным препаратам. В последнее время изучение антибиотикорезистентности штаммов пробиотических бактерий вызывает большой интерес у российских и зарубежных ученых [2, 9–19]. Исследование устойчивости к противомикробным препаратам может проводиться с использованием различных методов, которые можно разделить на две основные группы: фенотипическое выявление устойчивости к антибиотикам путем измерения роста бактерий в присутствии тестируемого антибактериального препарата и молекулярная идентификация устойчивых генотипов с помощью полимеразной цепной реакции [6]. К первой группе методов можно отнести Е-тест, тест Кирби – Бауэра (диско-диффузионный метод) и метод микроразведений.

Молочнокислые бактерии *Latilactobacillus sakei* являются очень перспективными для применения в составе бактериальных препаратов для пищевой промышленности. Они показали хороший рост в мясных и рыбных продуктах, высокую биохимическую активность и пробиотический потенциал [20].

В свете описанных проблем целью проведенного исследования являлось изучение устойчивости к антибактериальным препаратам молочнокислых бактерий вида *Latilactobacillus sakei*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись штаммы молочнокислых бактерий, которые были получены из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Для определения антибиотикорезистентности молочнокислых микроорганизмов применяли диско-диффузионный метод по МУК 4.2.1890-04¹. Штаммы молочнокислых бактерий культивировали на агаризованной среде MRS (агар Де Мана – Рогозы – Шарп) («Биокомпас-С», Россия). Для этого на среду, разлитую в чашки Петри, наносили 1 см³ инокулята штамма,

¹ МУК 4.2.1890-04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: метод. указания. М.: Изд-во Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.

который равномерно распределяли по поверхности питательной среды. Затем на среду стерильным пинцетом были помещены диски, содержащие различные антибактериальные препараты (амокксициллин, левомецетин, эритромицин, бензилпенициллин, тетрациклин, цiproфлоксацин, стрептомицин) («Научно-исследовательский центр фармакотерапии», Россия). Культивирование проводили при 37 °С в течение 24 ч в анаэробных условиях. Об устойчивости штаммов к антибиотикам судили по зонам задержки роста вокруг дисков. Интерпретация результатов исследования проводилась по критериям, приведенным в МУ 2.3.2.2789-10².

Все исследования были проведены в 3–5-кратной повторности. Для статистической обработки полученных результатов вычисляли среднее значение и стандартное отклонение.

Пример применения диско-диффузионного метода представлен на рисунке.



Изучение антибиотикорезистентности *Lactobacillus sakei* диско-диффузионным методом

Study of antibiotic resistance of *Lactobacillus sakei* by disco-diffusion method

Устойчивость штаммов *Lactobacillus sakei* к антибактериальным препаратам

Resistance of *Lactobacillus sakei* strains to antibacterial drugs

Антибактериальный препарат	Количество вещества на диске	Штамм <i>Lactobacillus sakei</i>			
		LSK-45	DSM 20017	LSK-104	LSK-103
Амоксициллин	20 мкг	32 (S)	30 (S)	34 (S)	32 (S)
Левомецетин	30 мкг	32 (S)	36 (S)	30 (S)	26 (S)
Эритромицин	15 мкг	36 (S)	42 (S)	34 (S)	34 (S)
Бензилпенициллин (пенициллин)	10 ЕД	34 (S)	38 (S)	42 (S)	35 (S)
Тетрациклин	30 мкг	36 (S)	32 (S)	30 (S)	30 (S)
Цiproфлоксацин	5 мкг	16 (I)	26 (S)	16 (I)	16 (I)
Стрептомицин	10 мкг	18 (I)	28 (S)	18 (I)	20 (S)

Примечание. S – чувствительный, I – промежуточно чувствительный.

² МУ 2.3.2.2789-10. Методические указания по санитарно-эпидемиологической оценке безопасности и функционального потенциала пробиотических микроорганизмов, используемых для производства пищевых продуктов: метод. указания. М.: Изд-во Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011. 104 с.

Полученные результаты, показывающие устойчивость штаммов *Lactobacillus sakei* к антибактериальным препаратам, представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают, что исследованные штаммы молочнокислых бактерий не являются устойчивыми к большинству протестированных антибиотиков. Данные свойства являются желательными для молочнокислых бактерий, которые применяются в составе бактериальных препаратов для пищевой промышленности. Наименее антибиотикоустойчивым является штамм DSM 20017, который чувствителен ко всем исследованным антибиотикам. Остальные штаммы также показали высокую чувствительность к антибактериальным препаратам, но они были промежуточно чувствительными к отдельным антибиотикам. Так, штаммы LSK-45 и LSK-104 показали промежуточную чувствительность к цiproфлоксацину и стрептомицину, а штамм LSK-103 – к цiproфлоксацину.

Среди микроорганизмов, присутствующих в микрофлоре пищевых продуктов, часто встречаются штаммы, обладающие устойчивостью к отдельным группам антибактериальных препаратов. Например, в работе [19] проведено изучение 43 штаммов (*Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*), выделенных из китайских йогуртов различных районов производства, к 11 различным антибиотикам. У 35 исследованных штаммов была обнаружена устойчивость к ампициллину, хлорамфениколу, хлортетрациклину, тетрациклину, линкомицину, стрептомицину, неомицину и гентамицину.

Изучение антибиотикорезистентности бактерий, выделенных из традиционных турецких молочных продуктов, показало, что из 72 изученных штаммов молочнокислых бактерий 57% были устойчивыми к ванкомицину, 11% – к эритромицину, 2,8% – к тетрациклину, 1,4% – к левомецетину, 22% – к гентамицину, 1,4% – к рифампицину, 28% – к цiproфлоксацину [11].

В результате исследования, описанного в работе [4], в котором изучалась антибиотикорезистентность 8 коммерчески доступных марок пробиотических препаратов, содержащих молочнокислые бактерии, установлено, что большинство изучаемых штаммов являются устойчивыми к ванкомицину и чувствительны

к антибиотикам пенициллинового ряда (ампициллину и амоксициллину), карбапенемам и ингибиторам синтеза белка (хлорамфениколу, эритромицину, тетрациклину, кларитромицину, линезолиду). Однако анализ значений минимальной ингибирующей концентрации показал, что 6 изучаемых штаммов являются устойчивыми к тетрациклину, все изучаемые штаммы были устойчивы к амикацину, ципрофлоксацину и норфлоксацину.

В работе [18] проводилось изучение устойчивости к антибиотикам штаммов, входящих в состав доступных на рынке пробиотических препаратов (препараты производились в Австрии, Малайзии, США). Все изученные штаммы показали устойчивость к ванкомицину, в то время как некоторые из них были устойчивы к стрептомицину, азтреонаму, гентамицину и/или ципрофлоксацину.

Изученные в данной работе штаммы показали низкую устойчивость к антибиотикам, поэтому могут применяться при создании бактериальных культур для пищевой промышленности.

Известно, что устойчивость различных бактериальных штаммов может отличаться и может быть как природной,

так и приобретенной. В связи с этим для более полной характеристики антибиотикоустойчивости возможно проведение дальнейших исследований с использованием современных методов анализа, в том числе генетических методов, которые позволят определить, имеют ли данные штаммы переносимые гены устойчивости к антибиотикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований осуществлена оценка устойчивости штаммов *Latilactobacillus sakei* к антибактериальным препаратам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что штаммы *Latilactobacillus sakei* LSK-45, LSK-103, LSK-104 практически не отличаются по антибиотикоустойчивости. Наиболее чувствительным к действию противомикробных препаратов является штамм DSM 20017. На основании проведенных исследований установлено, что изученные штаммы являются чувствительными к антибиотикам и могут быть рекомендованы для применения в составе заквасок для пищевой промышленности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bodke H., Jogdand S. Role of probiotics in human health // *Cureus*. 2022. Vol. 14, no. 11. P. e31313. DOI: 10.7759/cureus.31313.
2. Kerry R.G., Patra J.K., Gouda S., Park Y., Shin H.-S., Das G. Benefaction of probiotics for human health: a review // *Journal of Food and Drug Analysis*. 2018. Vol. 26, no. 3. P. 927–939. DOI: 10.1016/j.jfda.2018.01.002.
3. Marco M.L., Heeney D., Binda S., Cifelli C.J., Cotter P.D., Foligné B., et al. Health benefits of fermented foods: microbiota and beyond // *Current Opinion in Biotechnology*. 2017. Vol. 44. P. 94–102. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.11.010.
4. Anisimova E., Gorokhova I., Karimullina G., Yarullina D. Alarming antibiotic resistance of lactobacilli isolated from probiotic preparations and dietary supplements // *Antibiotics*. 2022. Vol. 11, no. 11. P. 1557. DOI: 10.3390/antibiotics11111557.
5. Tóth A.G., Judge M.F., Nagy S.Á., Papp M., Solymosi N. A survey on antimicrobial resistance genes of frequently used probiotic bacteria, 1901 to 2022 // *Eurosurveillance*. 2023. Vol. 28, no. 14. DOI: 10.2807/1560-7917.ES.2023.28.14.2200272.
6. Álvarez-Cisneros Y.M., Ponce-Alquicira E. Antibiotic resistance in lactic acid bacteria // *Antimicrobial resistance – a global threat* / ed. Y. Kumar. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.80624.
7. Erginkaya Z., Turhan E.U., Tatlı D. Determination of antibiotic resistance of lactic acid bacteria isolated from traditional Turkish fermented dairy products // *Iranian Journal of Veterinary Research*. 2018. Vol. 19, no. 1. P. 53–56. DOI: 10.22099/IJVR.2018.4769.
8. Stefańska I., Kwiecień E., Jóźwiak-Piasecka K., Garbowska M., Binek M., Rzewuska M. Antimicrobial susceptibility of lactic acid bacteria strains of potential use as feed additives – the basic safety and usefulness criterion // *Frontiers in Veterinary Science*. 2021. Vol. 8. P. 687071. DOI: 10.3389/fvets.2021.687071.
9. Бегунова А.В., Рожкова И.В. Антибиотикорезистентность молочнокислых бактерий с пробиотическими свойствами // *Молочная промышленность*. 2020. Т. 65. № 9. С. 48–49. DOI: 10.31515/1019-8946-2020-9-48-49. EDN: SIVFKU.
10. Campedelli I., Mathur H., Salvetti E., Clarke S., Rea M.C., Torriani S., et al. Genus-wide assessment of antibiotic resistance in *Lactobacillus* spp. // *Applied and Environmental Microbiology*. 2019. Vol. 85, no. 1. P. e01738-18. DOI: 10.1128/AEM.01738-18.
11. Duche R.T., Singh A., Wandhare A.G., Sangwan V., Sihag M.K., Nwagu T.N.T., et al. Antibiotic resistance in potential probiotic lactic acid bacteria of fermented foods and human origin from Nigeria // *BMC Microbiology*. 2023. Vol. 23. P. 142. DOI: 10.1186/s12866-023-02883-0.
12. Fatahi-Bafghi M., Naseri S., Alizehi A. Genome analysis of probiotic bacteria for antibiotic resistance genes // *Antonie van Leeuwenhoek*. 2022. Vol. 115. P. 375–389. DOI: 10.1007/s10482-021-01703-7.
13. Li T., Teng D., Mao R., Hao Y., Wang X., Wang J. A critical review of antibiotic resistance in probiotic bacteria // *Food Research International*. 2020. Vol. 136. P. 109571. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109571.
14. Montassier E., Valdés-Mas R., Batard E., Zmora N., Dori-Bachash M., Suez J., et al. Probiotics impact the antibiotic resistance gene reservoir along the human GI tract in a person-specific and antibiotic-dependent manner // *Nature Microbiology*. 2021. Vol. 6. P. 1043–1054. DOI: 10.1038/s41564-021-00920-0.
15. Nunziata L., Brasca M., Morandi S., Silvetti T. Antibiotic resistance in wild and commercial non-enterococcal Lactic Acid Bacteria and Bifidobacteria strains of dairy origin: an update // *Food Microbiology*. 2022. Vol. 104. P. 103999 DOI: 10.1016/j.fm.2022.103999.
16. Obioha P.I., Anyogu A., Awamaria B., Ghodusi H.B., Ouoba L.I.I. Antimicrobial resistance of lactic acid bacteria from Nono, a naturally fermented milk product // *Antibiotics*. 2023. Vol. 12, no. 5. P. 843. DOI: 10.3390/antibiotics12050843.
17. Shin E., Paek J.J., Lee Y. Antimicrobial resistance of seventy lactic acid bacteria isolated from commercial probiotics in Korea // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2023. Vol. 33, no. 4. P. 500–510. DOI: 10.4014/jmb.2210.10041.
18. Wong A., Ngu D.Y.S., Dan L.A., Ooi A., Lim R.L. Detection of antibiotic resistance in probiotics of dietary supplements // *Nutrition Journal*. 2015. Vol. 14. P. 95. DOI: 10.1186/s12937-015-0084-2.

19. Zhou N., Zhang J.X., Fan M.T., Wang J., Guo G., Wei X.Y. Antibiotic resistance of lactic acid bacteria isolated from Chinese yogurts // *Journal of Dairy Science*. 2012. Vol. 95, no. 9. P. 4775–4783. DOI: 10.3168/jds.2011-5271.

20. Никифорова А.П., Хазагаева С.Н., Артюхова С.И. Исследование биохимической активности штамма *Lactobacillus sakei* LSK-104 // Вестник Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления. 2019. № 4. С. 62–68. EDN: ARIVMH.

REFERENCES

1. Bodke H., Jogdand S. Role of probiotics in human health. *Cureus*. 2022;14(11):e31313. DOI: 10.7759/cureus.31313.

2. Kerry R.G., Patra J.K., Gouda S., Park Y., Shin H.-S., Das G. Benefaction of probiotics for human health: a review. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2018;26(3):927-939. DOI: 10.1016/j.jfda.2018.01.002.

3. Marco M.L., Heeney D., Binda S., Cifelli C.J., Cotter P.D., Foligné B., et al. Health benefits of fermented foods: microbiota and beyond. *Current Opinion in Biotechnology*. 2017;44:94-102. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.11.010.

4. Anisimova E., Gorokhova I., Karimullina G., Yarullina D. Alarming antibiotic resistance of lactobacilli isolated from probiotic preparations and dietary supplements. *Antibiotics*. 2022;11(11):1557. DOI: 10.3390/antibiotics11111557.

5. Tóth A.G., Judge M.F., Nagy S.Á., Papp M., Solymosi N. A survey on antimicrobial resistance genes of frequently used probiotic bacteria, 1901 to 2022. *Eurosurveillance*. 2023;28(14). DOI: 10.2807/1560-7917.ES.2023.28.14.2200272.

6. Álvarez-Cisneros Y.M., Ponce-Alquicira E. Antibiotic resistance in lactic acid bacteria. In: Kumar Y. (ed.). *Antimicrobial resistance – a global threat*. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.80624.

7. Erginkaya Z., Turhan E.U., Tatlı D. Determination of antibiotic resistance of lactic acid bacteria isolated from traditional Turkish fermented dairy products. *Iranian Journal of Veterinary Research*. 2018;19(1):53-56. DOI: 10.22099/IJVR.2018.4769.

8. Stefańska I., Kwiecień E., Józwiak-Piasecka K., Garbowska M., Binek M., Rzewuska M. Antimicrobial susceptibility of lactic acid bacteria strains of potential use as feed additives – the basic safety and usefulness criterion. *Frontiers in Veterinary Science*. 2021;8:687071. DOI: 10.3389/fvets.2021.687071.

9. Begunova A.V., Rozhkova I.V. Antibiotic resistance of lactic acid bacteria with probiotic properties. *Dairy industry*. 2020;9:48-49. (In Russian). DOI: 10.31515/1019-8946-2020-9-48-49. EDN: SIVFKU.

10. Campedelli I., Mathur H., Salvetti E., Clarke S., Rea M.C., Torriani S., et al. Genus-wide assessment of antibiotic resistance in *Lactobacillus* spp. *Applied and Environmental Microbiology*. 2019;85(1):e01738-18. DOI: 10.1128/AEM.01738-18.

11. Duche R.T., Singh A., Wandhare A.G., Sangwan V., Sihag M.K., Nwagu T.N.T., et al. Antibiotic resistance in

potential probiotic lactic acid bacteria of fermented foods and human origin from Nigeria. *BMC Microbiology*. 2023;23:142. DOI: 10.1186/s12866-023-02883-0.

12. Fatahi-Bafghi M., Naseri S., Alizehi A. Genome analysis of probiotic bacteria for antibiotic resistance genes. *Antonie van Leeuwenhoek*. 2022;115:375-389. DOI: 10.1007/s10482-021-01703-7.

13. Li T., Teng D., Mao R., Hao Y., Wang X., Wang J. A critical review of antibiotic resistance in probiotic bacteria. *Food Research International*. 2020;136:109571. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109571.

14. Montassier E., Valdés-Mas R., Batard E., Zmora N., Dori-Bachash M., Suez J., et al. Probiotics impact the antibiotic resistance gene reservoir along the human GI tract in a person-specific and antibiotic-dependent manner. *Nature Microbiology*. 2021;6:1043-1054. DOI: 10.1038/s41564-021-00920-0.

15. Nunziata L., Brasca M., Morandi S., Silveti T. Antibiotic resistance in wild and commercial non-enterococcal Lactic Acid Bacteria and Bifidobacteria strains of dairy origin: an update. *Food Microbiology*. 2022;104:103999. DOI: 10.1016/j.fm.2022.103999.

16. Obioha P.I., Anyogu A., Awamaria B., Ghodduji H.B., Ouoba L.I. Antimicrobial resistance of lactic acid bacteria from Nono, a naturally fermented milk product. *Antibiotics*. 2023;12(5):843. DOI: 10.3390/antibiotics12050843.

17. Shin E., Paek J.J., Lee Y. Antimicrobial resistance of seventy lactic acid bacteria isolated from commercial probiotics in Korea. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2023;33(4):500-510. DOI: 10.4014/jmb.2210.10041.

18. Wong A., Ngu D.Y.S., Dan L.A., Ooi A., Lim R.L. Detection of antibiotic resistance in probiotics of dietary supplements. *Nutrition Journal*. 2015;14:95. DOI: 10.1186/s12937-015-0084-2.

19. Zhou N., Zhang J.X., Fan M.T., Wang J., Guo G., Wei X.Y. Antibiotic resistance of lactic acid bacteria isolated from Chinese yogurts. *Journal of Dairy Science*. 2012;95(9):4775-4783. DOI: 10.3168/jds.2011-5271.

20. Nikiforova A.P., Khazagaeva S.N., Artyukhova S.I. Study of biochemical activity of the *Lactobacillus sakei* LSK-104 strain. *ESSUTM Bulletin*. 2019;4:62-68. (In Russian). EDN: ARIVMH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Никифорова Анна Платоновна,

к.т.н., доцент, доцент,
Национальный исследовательский
университет ИТМО,
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский просп., 49а,
Российская Федерация,
✉ anna.p.nikiforova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3003-8638>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna P. Nikiforova,

Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Associate Professor,
ITMO University,
49a, Kronverksky Ave., Saint Petersburg, 197101,
Russian Federation,
✉ anna.p.nikiforova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3003-8638>

Позняковский Валерий Михайлович,
д.б.н., профессор,
профессор, руководитель
научно-образовательного центра
«Прикладная биотехнология и нутрициология»,
Кемеровский государственный
медицинский университет Министерства
здравоохранения Российской Федерации,
650056, г. Кемерово, ул. Ворошилова 22а,
Российская Федерация,
pvm1947@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5749-1459>

Вклад авторов

А.П. Никифорова – разработка концепции,
разработка методологии, проведение
исследования, написание черновика рукописи,
редактирование рукописи
В.М. Позняковский – научное руководство.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 07.09.2024.
Одобрена после рецензирования 04.11.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.*

Valery M. Poznyakovsky,
Dr. Sci. (Biology), Professor,
Professor, Head of the Scientific
and Educational Center “Applied
Biotechnology and Nutrition”,
Kemerovo State Medical University
of the Ministry of Health
of the Russian Federation,
22a, Voroshilov St., Kemerovo, 650056,
Russian Federation,
pvm1947@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5749-1459>

Contribution of the authors

Anna P. Nikiforova – conceptualization,
methodology, investigation, writing –
original draft, writing – editing.
Valery M. Poznyakovsky – supervision.

Conflict of interest

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 07.09.2024.
Approved after reviewing 04.11.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.*

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 15 N 1 (52) 2025

12+

**PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY**

Volume 15 N 1 (52) 2025

Редактор Ф.А. Посысоева

Перевод на английский язык:

А.В. Квеглис, А.Н. Овешкова (к.филол.н.),

David Mossop (PhD), Е.А. Привалова

Верстка Т.С. Жевлаковой

Дата выхода в свет 28.03.2025. Формат 60 x 90 / 8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 18,5
Тираж 500 экз. Зак. 20. 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