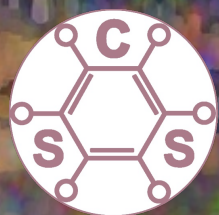


№ 1

ISSN 2541-9811
(online)

ИЮНЬ
2026

Российская академия наук



Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 10 № 1 июнь 2026

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

ISSN 2541-9811(online)

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Анисимов Александр Владимирович

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

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

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

Берлин Александр Александрович

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

Гришин Максим Вячеславич

– доктор физико-математических наук, зам. директора
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Иванов Владислав Сергеевич

– доктор физико-математических наук, директор ФИЦ
ХФ РАН, Москва, Россия

Колмаков Константин Михайлович

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

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

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна

– заведующая редакцией, выпускающий редактор,
кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва,
Россия

Озерин Сергей Александрович

– ответственный редактор, кандидат физико-
математических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Крашенинников Вадим Геннадьевич

– редактор, администратор сайта издания, кандидат
химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Шиянова Ксения Алексеевна

– секретарь редакции, кандидат химических наук,
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:

119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-74-43;

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

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 10, № 1, июнь 2026

	Номер статьи
Материалы с новыми функциональными свойствами	
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ <i>В.С. Виноградов, А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, И.А. Новаков</i>	CHS26109
ТЕРМОАНАЛИЗ РАДИАЦИОННО-ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ/АМОΡФНЫЙ БОР: ДЕСТРУКЦИЯ, ОКИСЛЕНИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>И.А. Маклакова, В.Г. Крашенинников, А.Ю. Незванов, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшионова</i>	CHS26113
БИОЦИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРОФИЛЛА С ПОЛИСАХАРИДАМИ <i>А.В. Лобанов, А.О. Поздеев, Е.В. Китушин, П.А. Миков, А.В. Стрючкова</i>	CHS26114
СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ГЕМИНА В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>А.В. Лобанов, Е.В. Китушина, А.В. Стрючкова, А.О. Поздеев</i>	CHS26115
Источники химической опасности. Опасные химические вещества	
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИСПАРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ВОЗДУХА <i>А.А. Идрисова, В.В. Богач, В.Ю. Виноградов</i>	CHS26106
Технологии ликвидации источников химической опасности	
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ КОСТОЧЕК ФРУКТОВ <i>Н.С. Торосян, В.А. Давтян, А.А. Акопян, Н.Р. Оганесян, М.З. Петросян, Г.О. Торосян</i>	CHS26105
РАВНОВЕСНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЦИНКА НА ПРИРОДНОМ СОРБЕНТЕ <i>Л.А. Пимнева, И.Н. Полеицук, А.А. Решетова, Е.Л. Усова</i>	CHS26110
ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К МИНИМИЗАЦИИ РИСКОВ, СВЯЗАННЫХ С НАКОПЛЕНИЕМ БУРОВОГО ШЛАМА. ОБЗОР <i>Р.А. Исмаилова, Э.Н. Алиев, С.А. Герайбейли, Ф.С. Гахраманова</i>	CHS26111
ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОГО АЛЬГИЦИДНОГО ЭФФЕКТА ПОСЛЕ СОНОПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СРЕД <i>К.П. Хасанова, Д.В. Ростанец, А.В. Чамкина, А.В. Камлер, Р.В. Никонов, А.М. Лазарева</i>	CHS26116
Утилизация и биodeградация отходов	
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ КОНВЕРСИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАЦЕНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ <i>Т.В. Дрaбкова, С.М. Турабджанов</i>	CHS26104

Предупреждение аварий

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНДЕНСАТООТВОДЧИКОВ
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА, МЕТОДЫ
ДИАГНОСТИКИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ

И.Р. Хайруллин, В.С. Гасилов, Л.И. Хайруллина, О. А. Тучкова

CHS26108

Химическая безопасность пищевой продукции

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННОГО
ГЛУТАТИОНА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОННОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Л.А. Смурова, В.В. Ведутенко, Д.А. Круговов

CHS26107

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

ВЛИЯНИЕ НАКОПЛЕНИЯ Cd, Zn, Cu, Pb, Fe В ПОЧВЕ И ЛИСТЯХ БЕРЕЗЫ
BETULA PENDULA ROTH НА ИХ ФЛУКТУИРУЮЩУЮ АСИММЕТРИЮ

А.С. Олькова, Т.А. Адамович, Т.А. Гуляева

CHS26103

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ БИОТЕСТИРОВАНИЯ
ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

С.О. Травин, В.О. Швыдкий, Г.В. Швыдкий

CHS26112

Наноразмерные объекты и наноматериалы

НАНОШЕРОХОВАТОСТЬ И МИКРОШЕРОХОВАТОСТЬ ИМПЛАНТАТОВ:
АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Е.Л., Бурьянская О.В., Градов, М.А. Градова, И. А. Маклакова

CHS26102

Импортозамещение в области химических и биологических технологий

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ
ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СУБСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ
ТИЕТАНИЛИРОВАННОГО УРАЦИЛА

А.С. Мельников, С.А. Мещерякова, А.К. Булгаков, Д.А. Мунасипова

CHS26101

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 10, Issue 1, June 2026

	Article number
Materials with new functional properties	
REGULARITY OF FORMATION OF POLYMER FILMS BASED ON CHITOSAN MODIFIED WITH SILVER-CONTAINING NANOPARTICLES <i>Vladislav S. Vinogradov, Alexander S. Ozerin, Filipp S. Radchenko, and Ivan A. Novakov</i>	CHS26109
THERMAL ANALYSIS OF IRRADIATED COMPOSITES UHMWPE/AMORPHOUS BORON: DEGRADATION, OXIDATION AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES <i>Irina A. Maklakova, Vadim G. Krashennnikov, Alexander Yu. Nezvanov, Tatiana A. Ladygina, and Lyudmila A. Novokshonova</i>	CHS26113
BIOCIDAL COMPLEXES OF CHLOROPHYLL WITH POLYSACCHARIDES <i>Anton V. Lobanov, Anton O. Pozdeev, Ekaterina V. Kitushina, Petr A. Mikov and Anastasiya V. Stryuchkova</i>	CHS26114.
SOLUBILIZATION OF HEMIN IN WATER USING WATER-SOLUBLE POLYMERS <i>Anton V. Lobanov, Ekaterina V. Kitushina, Anastasiya V. Stryuchkova and Anton O. Pozdeev</i>	CHS26115
Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances	
STUDY OF THE DEPENDENCE OF HYDROCARBON EVAPORATION RATE ON SATURATED VAPOR PRESSURE AND AIRFLOW VELOCITY <i>Arina A. Idrisova, Vitaly V. Bogach, and Vasily Yu. Vinogradov</i>	CHS26106
Technologies for elimination of chemical hazards	
STUDY OF ADSORPTION OF ANILINE AND NITROBENZENE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBONS OBTAINED FROM FRUIT PITS <i>Nver S. Torosyan, Vahan A. Davtyan, Hayastan A. Hakobyan, Nelli R. Hovhannisyan, Marine Z. Petrosyan, Gagik H. Torosyan</i>	CHS26105
EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE ADSORPTION OF MANGANESE, COBALT, NICKEL AND ZINC CATIONS ON A NATURAL SORBENT <i>Lyudmila A. Pimneva, Irina N. Poleshchuk, Antonina A. Reshetova, and Elena L. Usova</i>	CHS26110
INNOVATIONS IN MITIGATING THE RISKS FROM DRILL CUTTINGS ACCUMULATION. A REVIEW <i>Rugiya A. Ismailova, Elshan N. Aliyev, Samira A. Garaybeyli, and Fidan S. Gahramanova</i>	CHS26111
EVALUATION OF THE RESIDUAL ALGICIDAL EFFECT AFTER SONOPLASMA TREATMENT OF AQUEOUS MEDIA <i>Ksenia P. Khazanova1, Dmitry V. Rostanets1, Anna V. Chamkina1, Anna V. Kamler, Roman V. Nikonov, and Anna M. Lazareva</i>	CHS26116

Utilization and biodegradation of wastes

RESOURCE-EFFICIENT CONVERSION OF PETROCHEMICAL WASTE INTO
FEEDSTOCK FOR THE PRODUCTION OF TETRACENE AND ITS
HOMOLOGUES

Tatyana V. Drabkova, and Sadritdin M. Turabdzhanov

CHS26104

Chemical accident/incident prevention

ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF STEAM TRAPS IN THE CHEMICAL
INDUSTRY: SELECTION ISSUES, DIAGNOSTIC METHODS AND PROMISING
SOLUTIONS

Irek R. Khairullin, Vladislav S. Gasilov, Liaisan I. Khairullina, and Oksana A. Tuchkova CHS26108

Chemical safety of food products

INVESTIGATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF EXOGENOUS
GLUTATHIONE ON THE WHEAT SEED GERMINATION BY UV-
SPECTROSCOPY METHOD

Lydia A. Smurova, Viktor V. Vedutenko, and Dmitry A. Krugovov

CHS26107

Monitoring soil, air, water status

THE EFFECT OF ACCUMULATION OF CD, ZN, CU, PB, FE IN THE SOIL AND
LEAVES OF BIRCH BETULA PENDULA ROTH ON THEIR FLUCTUATING
ASYMMETRY

Anna S. Olkova, Tatiana A. Adamovich, Tatiana A. Gulyaeva

CHS26103

HARDWARE AND SOFTWARE SYSTEM FOR BIOTESTING NATURAL WATER
BODIES

Sergey O. Travin, Viacheslav O. Shvydkiy, George V. Shvydkiy

CHS26112

Nanoscale objects and nanomaterials

NANOROUGHNESS AND MICROROUGHNESS OF THE IMPLANT MATERIALS
FROM THE STANDPOINT OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL SAFETY

*Evgeniya L. Buryanskaya, Oleg V. Gradov, Margarita A. Gradova, and Irina A.
Maklakova*

CHS26102

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

ANALYSIS OF THE PROSPECTS FOR THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF
NEW ANTIMICROBIAL SUBSTANCES BASED ON THIETANYLATED URACIL

*Alexander S. Melnikov, Svetlana A. Meshcheryakova, Aidar K. Bulgakov, and Diana A.
Munasipova*

CHS26101

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Закономерности формирования полимерных пленок на основе хитозана, модифицированных серебросодержащими наночастицами

В. С. Виноградов¹, А. С. Озерин¹✉, Ф. С. Радченко¹, И. А. Новаков

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия, e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступила в редакцию: 28.04.2026 г.; после доработки: 20.05.2026 г.; принята в печать: 25.05.2026 г.

Аннотация – Наука, связанная с нанотехнологиями, активно развивается, и одним из ее перспективных направлений являются исследования по разработке антибактериальных препаратов на базе композитов из неорганических частиц серебра и полимеров. Представлены результаты исследования влияния концентрации растворов хитозана на размерные характеристики серебросодержащих частиц, их распределение по поверхности пленок хитозана и формирование структурированных пленок. Показано, что в разбавленных растворах хитозана получаемая дисперсия частиц серебра характеризуется размером частиц 12 нм и узким распределением. Повышение концентрации хитозана до концентрации кроссовера приводит к образованию агломератов размерами до 140 нм состоящих из малых частиц. Наполненные частицами серебра пленки хитозана полученные из разбавленных и концентрированных растворов хитозана характеризуются разным распределением частиц серебра по поверхности пленки. Добавление пектина к хитозану привело к получению структурированной пленки с равномерным распределением по поверхности частиц серебра размером 15 нм. Структурирование поверхности пленки происходит также при получении положительно и отрицательно заряженных наноразмерных частиц иодида серебра. При этом соотношение Ag/I в составе частиц, полученных в растворе хитозана, сохраняется и в процессе формирования пленки.

Ключевые слова: хитозан, пектин, частицы серебра, частицы иодида серебра.

Materials with new functional properties

Regularity of formation of polymer films based on chitosan modified with silver-containing nanoparticles

Vladislav S. Vinogradov¹, Alexander S. Ozerin¹✉, Filipp S. Radchenko¹, and Ivan A. Novakov¹

¹Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia, e-mail: asozerin@vstu.ru

Received: April 28, 2026; Revised: May 20, 2026; Accepted: May 25, 2026

Аннотация – The science of nanotechnology is actively developing, and one of its promising areas is research on the development of antibacterial drugs based on composites of inorganic silver particles and polymers. The results of the study of the effect of the concentration of chitosan solutions on the dimensional characteristics of silver-containing particles, their distribution on the surface of chitosan films, and the formation of structured films are presented. It is shown that in diluted chitosan solutions, the resulting dispersion of silver particles has a particle size of 12 nm and a narrow distribution. Increasing the concentration of chitosan to the crossover concentration leads to the formation of agglomerates up to 140 nm in size, consisting of small particles. Chitosan films filled with silver particles obtained from diluted and concentrated chitosan solutions are characterized by different distributions of silver particles on the film surface. The addition of pectin to chitosan resulted in the formation of a structured film with a uniform distribution of 15 nm silver particles on the surface. The surface structure of the film is also influenced by the formation of positively and negatively charged silver iodide nanoparticles. The Ag/I ratio of the particles obtained in the chitosan solution remains consistent during the film formation process.

Keywords: chitosan, pectin, silver particles, silver iodide particles.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области создания антибактериальных препаратов на основе композитов из серебросодержащих неорганических частиц и полимеров являются одним из интенсивно развивающихся направлений науки, связанных с нанотехнологиями [1–4]. Одна из областей применения таких полимер-металлических композиций является получение пленок и покрытий с антибактериальными свойствами [5–8]. В последние годы для создания пленок возросло использование биополимеров благодаря их низкой стоимости, возобновляемости, нетоксичности и экологичности методов обработки [9, 10, 11]. Так, например, хитозан широко используется для разработки подобных материалов благодаря своим свойствам, таким как биоразлагаемость и биосовместимость. Кроме того, хитозан обладает широким спектром антимикробных свойств и пленкообразующей способностью [3-5, 9]. Серебросодержащие наночастицы обладают сильным терапевтическим действием, поэтому эти материалы широко применяются в различных областях биомедицины, включая производство антимикробных и ранозаживляющих средств [10, 12, 13].

Получение пленок на основе хитозана, его интерполимерных комплексов с поликислотами и серебросодержащими частицами часто проводят из концентрированных растворов полимеров, а частицы серебра получают длительным нагревом смесей полимеров с солью серебра [14–18]. В этих процессах повышение температуры влияет не только на размерные характеристики получаемых дисперсий серебряных частиц, но и на вязкость растворов полисахаридов (конформационные переходы, микрогелевые состояния, образование дополнительных сшивок между функциональными группами полимеров) [19–21]. Данные процессы могут влиять на структуру пленки и равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему пленки. В условиях высокой вязкости полимерных растворов, образование частиц дисперсной фазы может так же приводить к образованию гелей за счет

связывания близкорасположенных макромолекул полимеров частицами новой фазы [22]. Таким образом, возможно одновременное влияние макромолекул полимера и металлосодержащих частиц друг на друга. В этих условиях становится важным не только получение наноразмерных частиц, но и равномерное распределение частиц по объему полимерной матрицы. Известно, что получение галогенидов серебра может способствовать улучшению ряда свойств частиц серебра, таких как фотокаталитические свойства в процессах разложения органических веществ, а так же повышение токсичности в отношении бактерий и микроорганизмов [23, 24]. Одним из перспективных галогенидов серебра является иодид серебра, частицы которого находят широкое применение в различных областях, в большей степени в качестве фотокатализаторов и реагентов с антибактериальными свойствами [25]. Одним из способов получения композиций на основе хитозана, наполненных частицами иодида серебра, является смешение или растворов полимеров, или полимерных пленок с растворами, содержащими предварительно полученные дисперсии частиц иодида серебра [26–28]. В таких процессах дисперсии частиц иодида серебра получают в отсутствие полимеров, по известным методикам. При этом не оценивается влияние полимерной матрицы на размерные характеристики дисперсий в процессе их получения, в концентрированных растворах полимеров и в процессе формирования пленки.

Целью данной работы является изучение влияния условий получения пленок на основе хитозана, наполненных дисперсиями серебросодержащих частиц на размерные характеристики частиц и морфологию поверхности пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан со степенью деацелирования 92% Mw=140000, ООО Биопрогресс, Россия, яблочный пектин со степенью этерификации 60% Mw=26000 марки Unipectine XPP 240 Швейцария, нитрат серебра, 99,9995%, Alfa Aesar, США, иодид калия 99,998%, Alfa Aesar, США, гидроксид натрия, 98%, ООО «Экрос-Аналитика», Россия, азотная кислота 0,1 моль/л стандарт-титр, ООО «Экрос-Аналитика», Россия.

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» ООО «НПП Химэлектроника».

Измерение pH растворов всех смесей проводили с помощью pH-метра HANNA (США). Для определения pH раствора использовали комбинированный стеклянный электрод HI 1053 В HANNA (США).

Кондуктометрическое титрование раствора хитозана проводили с использованием кондуктометра inoLabCond 7110 (Xylem Analytics GmbH&Co. KG, WTW), при перемешивании.

Для определения размеров полученных частиц использовали электронный микроскоп LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss Micro Imaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0,2–0,3

нм. Образцы получали непосредственно перед измерением. Каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц использовали программный комплекс ImageJ [29], обрабатывали выборку из 500–600 частиц.

Образцы полученных композиций исследовались на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме низкого вакуума. Содержания элементов получены с помощью системы энергодисперсионного анализа (EDX) Oxford AZtecLive Expert с детектором Ultim Max 65 (Благодарим сотрудников ЦКП ФАХМИ за помощь в проведение анализов образцов).

Исходные растворы хитозана концентрациями 0,005 моль/л и 0,0097 моль/л готовили растворением навески хитозана в воде поддерживая pH 3, добавляя 0,1 моль/л азотную кислоту при постоянном перемешивании.

Раствор хитозана концентрацией 0,005 моль/л с pH 6,5 получали, добавляя 0,1 моль/л гидроксид натрия к раствору хитозана с pH 3.

Исходный раствор пектина концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением навески пектина в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. Меньшие концентрации пектина, для приготовления композиций с хитозаном, готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Смеси раствора хитозана и нитрата серебра готовили растворением навески нитрата серебра в растворе хитозана при постоянном перемешивании. Для растворов хитозана с концентрацией 0,005 и 0,0097 моль/л концентрация нитрата серебра в итоговом растворе составила 0,005 моль/л, и 0,0097 моль/л соответственно.

Исходный раствор иодида калия концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением навески соли в дистиллированной воде. Для приготовления дисперсий частиц иодида серебра использовали соотношения компонентов $[I^-]/[Ag^+]=0,7$ для получения положительно и $[Ag^+]/[I^-]=0,7$ для получения отрицательно заряженных частиц. Итоговую концентрацию иодида калия в композициях рассчитывали из указанных соотношений.

Пленки всех смесей получали поливом в чашку Петри и дальнейшем высушиванием при температуре 25°C в течение суток в сушильном шкафу марки ШС-80, РУП «Гродторгмаш» Беларусь.

Ксерогель на основе смеси хитозана, пектина и нитрата серебра получали заморозкой раствора смеси при температуре -25°C и лиофильно высушивали сушили с помощью «FreeZone» Labconco corporation, США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование хитозана для получения полимер-металлических композиций в водных растворах ограничено интервалом pH, при котором полимер растворим. Для хитозана разных марок (разная молекулярная масса и степени деацелирования), предельное значение pH, при котором хитозан растворим, ограничивается значениями 5,5–7,0 [30]. Хитозан, применяемый в

данной работе, выпадает в осадок при рН больше 6,5 [31] и не образует комплексы с катионами серебра в интервале рН 3,0–6,5. Кривые кондуктометрического титрования имеют линейный вид для всех растворов хитозана (рис. 1).

Получение частиц серебра или галогенидов серебра, в этом случае, будет проходить по методу псевдоматричного синтеза [32], что может привести к получению дисперсии частиц с большими размерами и широким распределением по размеру. Добавление нитрата серебра к водному раствору хитозана приводило к реакции фотовосстановления катионов серебра, с потемнением раствора. Дисперсия частиц серебра, полученная в присутствии хитозана, характеризуется средним размером 12 нм и узким распределением по размеру (рис. 2).

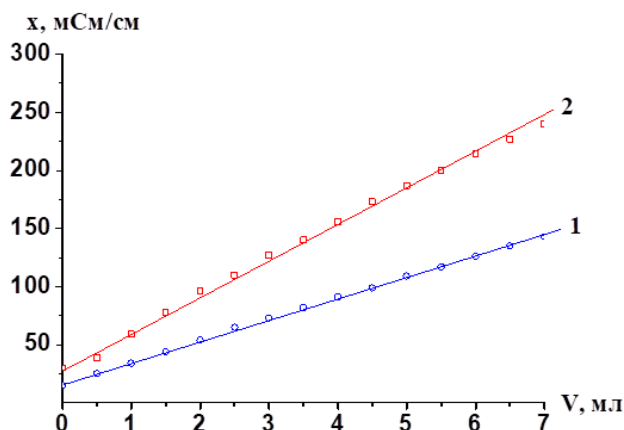
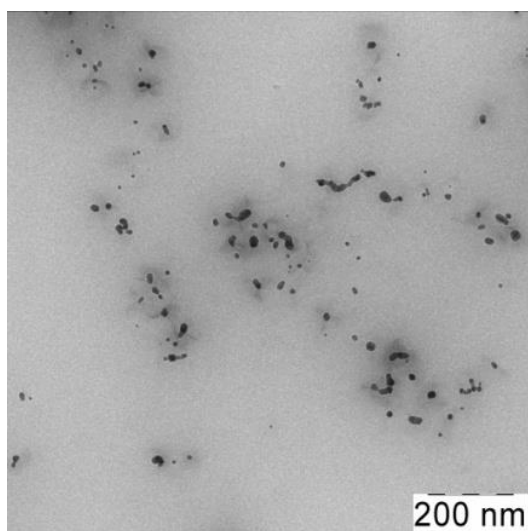
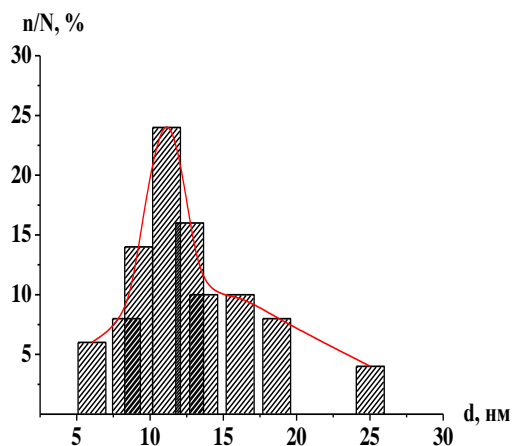


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования раствора хитозана рН 3,0 (1) и рН 6,5 (2) раствором AgNO_3 .

Fig. 1. Conductometric titration curves of a chitosan solution рН 3.0 (1) и рН 6.5 (2) whis solution AgNO_3 .



а



б

Рис. 2. Микрофотография (а) и диаграмма численного распределения по размеру дисперсии частиц серебра, полученной в присутствии хитозана концентрацией 0,005 моль/л (б).

Fig. 2. Micrograph (а) and numerical size distribution diagram of silver particle dispersion obtained in the presence of chitosan at a concentration of 0.005 mol/L (б).

Данный процесс проводился в растворах хитозана при концентрации полимера 0,005 моль/л, что незначительно ниже концентрации кроссовера равной 0,0097 моль/л [31], вероятно, позволило получить наноразмерные частицы. Получение пленки из раствора при такой концентрации хитозана будет осложнено большим объемом растворителя. Увеличение концентрации хитозана до концентрации кроссовера и образование частиц серебра привело к формированию геля за счет взаимодействия близкорасположенных макромолекул хитозана с образующимися частицами серебра. В этом случае, полученная дисперсия частиц серебра незначительно отличается средним размером частиц равным 17 нм (рис. 3) от дисперсии, полученной в разбавленных растворах (рис. 2). При этом полученная дисперсия характеризуется образованием агломератов размерами 100–140 нм, что может привести к формированию крупных частиц в процессе получения пленки.

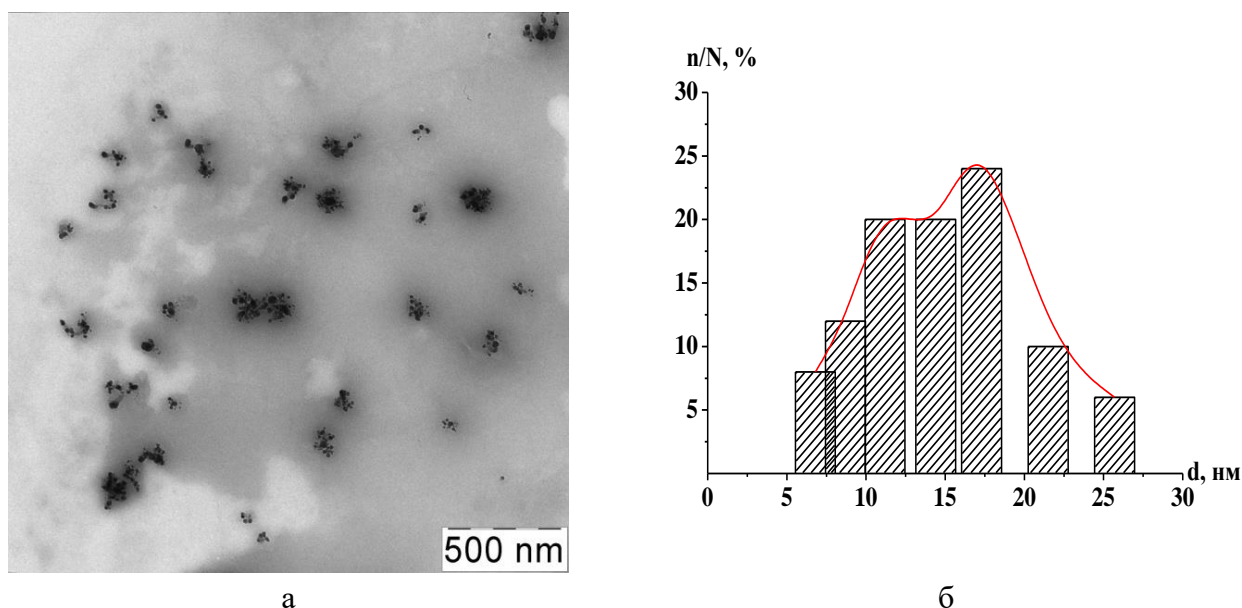


Рис. 3. Микрофотография (а) и диаграмма численного распределения по размеру дисперсии частиц серебра, полученной в присутствии хитозана концентрацией 0,0097 моль/л (б).

Fig. 3. Micrograph (a) and numerical size distribution diagram of silver particle dispersion obtained in the presence of chitosan at a concentration of 0.0097 mol/L (b).

Полученная пленка хитозана наполненного частицами серебра имеет неравномерное распределение частиц серебра по поверхности пленки (рис. 4 а). Неравномерное распределение частиц серебра по поверхности пленки, возможно, объяснить «стеканием» частиц к краям пленки в процессе высыхания под действием поверхностных сил. Увеличение количества частиц у границы пленки привело к их агрегации и увеличению размеров до 5–20 мкм (рис. 4 б).

В центре пленки частицы серебра более равномерно распределены по поверхности и характеризуются размером 185–250 нм (рис. 4 в), что соответствует образованию агломератов частиц образовавшихся в растворе (рис. 3).

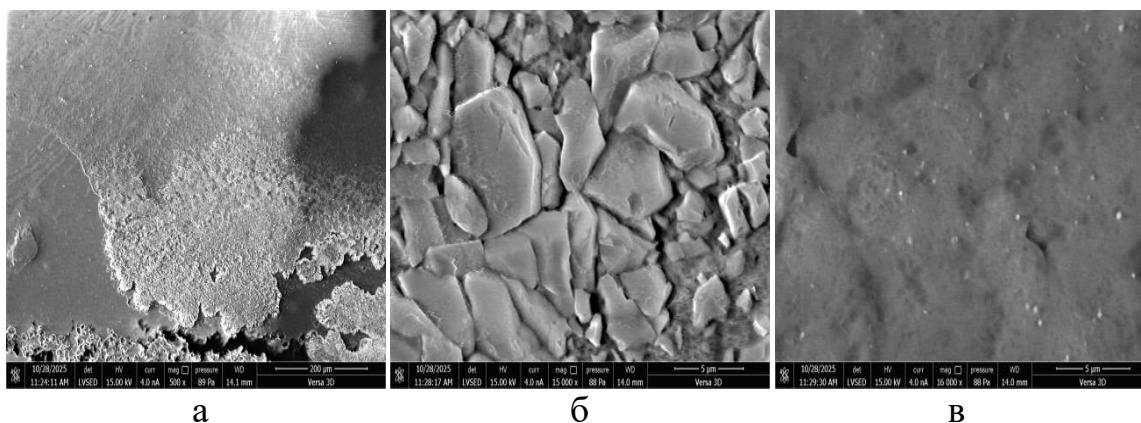


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ пленки хитозана, наполненной частицами серебра общий вид (а), большие частицы (б), малые частицы (в).

Fig. 4. SEM micrographs of chitosan film filled with silver particles (a), large particles (b), and small particles (c).

Для контроля размера частиц серебра, образующихся в присутствии полимерного стабилизатора, часто применяют органические кислоты [33]. Так как будущая полимер-металлическая композиция должна быть биосовместимой, было предложено в качестве органической кислоты использовать природную поликислоту – пектин [14, 34]. При этом добавление к раствору хитозана раствора пектина приводит к образованию комплексов за счет водородных связей между функциональными группами полимеров. Комплексообразование наблюдали визуально по изменению вязкости растворов. При мольном соотношении хитозана к пектину равному 6,5 образовывался гель, дальнейшее увеличение количества пектина до соотношения равного 8,0 приводило к формированию плотного геля, перемешивание которого сопровождалось синерезисом и выпадением осадка. Дисперсия частиц серебра, полученная в процессе формирования пленки на основе смеси хитозана и пектина с мольным соотношением 6,5 характеризуется размером частиц 7–30 нм (рис. 5).

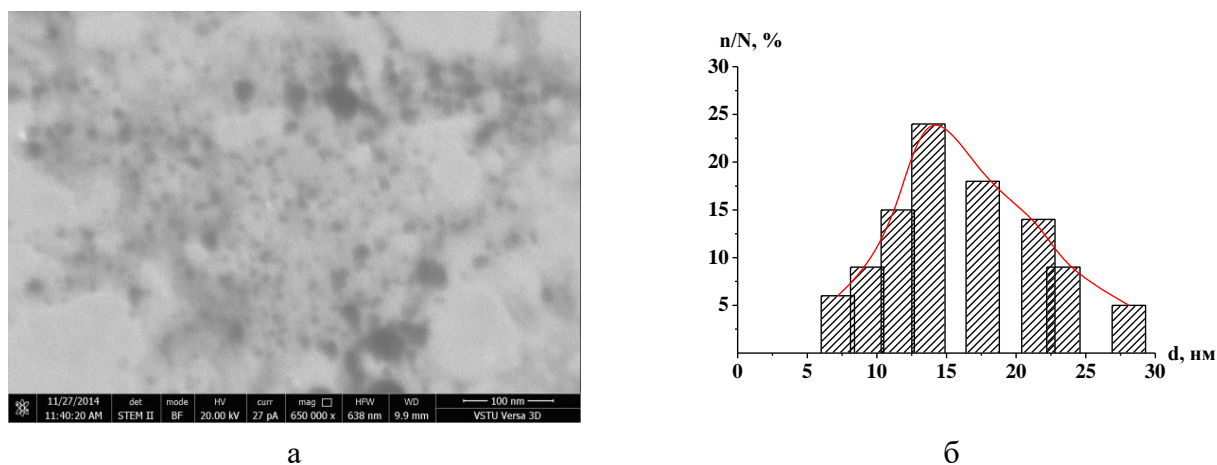


Рис. 5. Микрофотография СЭМ поверхности пленки (а) и диаграмма численного распределения по размеру дисперсии частиц серебра, полученной в пленке хитозана (б).

Fig. 5. SEM micrographs of the film surface (a) and a diagram of the numerical distribution of silver particle dispersion in the chitosan film (b).

Плотный гель хитозана с пектином при мольном соотношении 8,0 подвергали шоковой заморозке и далее леофильной сушке. Полученный ксерогель характеризуется металлическим блеском по всей поверхности пленки (по аналогии с результатом реакции «серебряного зеркала»). На поверхности ксерогеля (рис. 6 а) частицы серебра не были обнаружены методом СЭМ. Однако методом EDX точек поверхности пленки показал присутствию в составе пленки серебра (рис. 6 б, в), что можно объяснить формированием равномерного слоя из наноразмерных частиц серебра.

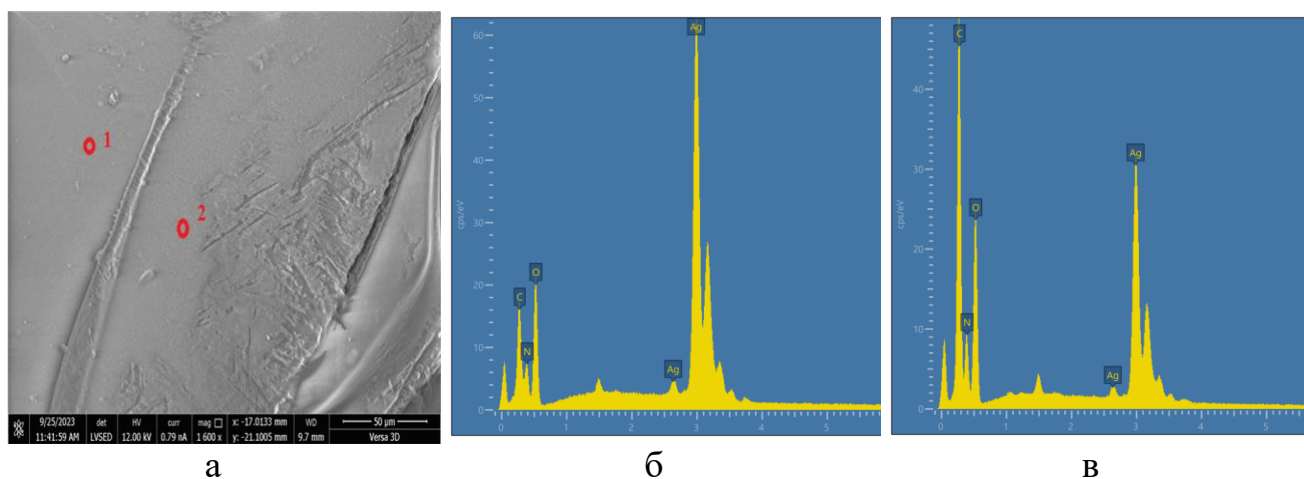
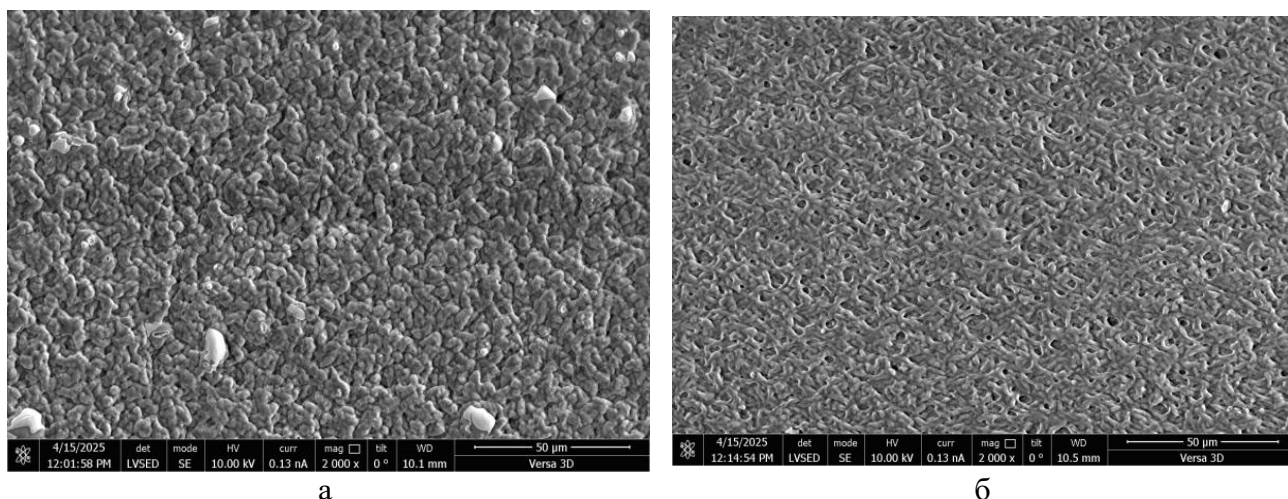


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ ксерогеля смеси хитозана и пектина наполненной частицами серебра (а), спектры EDX в точке 1 (б) и 2 (в).

Fig. 6. SEM micrographs of a chitosan-pectin mixture filled with silver particles (a), EDX spectra at point 1 (b) and 2 (c).

Получение дисперсий частиц иодида серебра проводили псевдоматричным синтезом. В работе [31], были подобраны оптимальные условия получения дисперсий положительно и отрицательно заряженных частиц иодида серебра. Полученные данные показывают, что дисперсии частиц, стабилизированные макромолекулами хитозана, характеризуются средним значением диаметра частиц равным 45 нм и 130 нм для положительно и отрицательно заряженных частиц соответственно [31]. Получение дисперсии частиц проводили титрованием водным раствором иодида калия смеси хитозана с нитратом серебра. В концентрированных растворах, в условиях формирования гелевых структур (при концентрации хитозана близкой к концентрации кроссовера или в присутствии комплекса хитозана с пектином) получение дисперсии частиц затруднено невозможностью равномерного перемешивания смесей содержащих нитрат серебра и иодид калия, а так же формированию осадка иодида серебра локально в капле. По этому, пленки, наполненные серебросодержащими частицами, получали из разбавленных растворов композиций.



а

б

Рис. 7. Микрофотографии СЭМ пленок хитозана, наполненных частицами (а) – положительно заряженные частицы; (б) – отрицательно заряженные частицы.

Fig. 7. SEM micrographs of chitosan films filled with particles: (a) – positively charged particles; (b) – negatively charged particles.

Морфология пленок полученных на основе хитозана и дисперсий серебросодержащих частиц (рис. 7) более структурированная, чем на основе хитозана и частиц серебра, где присутствуют образования длиной до 10 мкм и шириной 1–2 мкм. При этом на поверхности пленки хитозана, наполненной отрицательно заряженной дисперсией частиц, наблюдаются поры со средним размером 3 мкм.

Дисперсия как положительно, так и отрицательно заряженных частиц в пленке хитозана характеризуется размером частиц 0,1–0,5 мкм (рис. 8). Частицы, независимо от знака заряда, распределяются равномерно по структуре пленки, при этом частицы так же наблюдаются на стенках пор пленки.

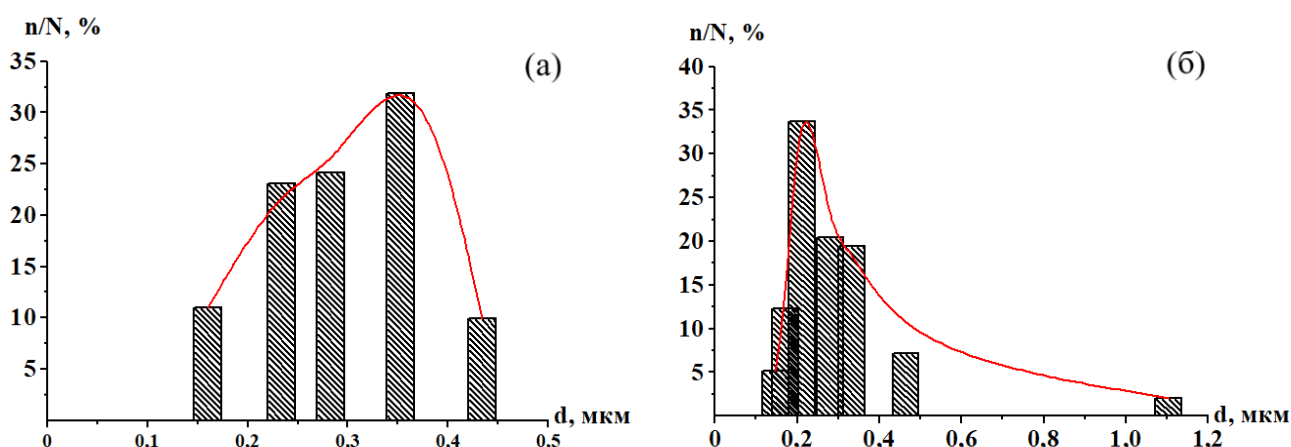


Рис. 8. Распределение серебросодержащих частиц по размерам в пленке хитозана: (а) – положительно заряженные частицы; (б) – отрицательно заряженные частицы.

Fig. 8. Size distribution of silver-containing particles in a chitosan film: (a) positively charged particles; (b) negatively charged particles.

Состав частиц в каждой пленке был исследован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). В таблице 1 представлены результаты элементного анализа и массовые доли элементов определенных в точках с поверхности всех пленок.

Таблица 1. Элементный состав и массовые доли элементов поверхности пленок

Table 1. Elemental composition and mass fractions of surface elements of films

Полимер	Хитозан	
Дисперсия частиц	AgI ⁺	AgI ⁻
	Массовые доли, %	
C	9,7	34,3
O	19,5	20,2
N	5,3	10,0
I	23,4	29,3
Ag	42,1	6,1

Из таблицы 1 следует, что заложенное в процессе получения дисперсий частиц, соотношение катионов серебра и анионов иода сохраняется в частицах в процессе получения пленок. Так в пленках хитозана в составе частиц, полученных на основе положительно заряженных дисперсий, массовая доля серебра больше массовой доли иода, а на основе отрицательно заряженных дисперсий наблюдается избыток иода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что функциональные группы хитозана не связываются с катионами серебра независимо от уровня pH. Псевдоматричный синтез в разбавленном растворе хитозана с использованием фотовосстановления катионов серебра дал дисперсию частиц серебра. Эти частицы имеют узкое распределение по размеру и средний диаметр около 12 нм. Повышение концентрации хитозана до концентрации кроссовера привело к получению агломератов размером 100–140 нм состоящих из малых (17 нм) частиц. В процессе получения пленки из концентрированного раствора хитозана частицы серебра по поверхности пленки распределяются неравномерно. У границ пленки наблюдается скопление частиц размером 1–5 мкм, а в объеме пленки частицы размером 185–250 нм распределяются по поверхности равномерно.

Добавление пектина к раствору смеси хитозана и нитрата серебра привело к получению гелей разной плотности. Дисперсия частиц серебра полученных в пленке на основе геля содержит частицы со средним размером 15 нм. Фотовосстановление катионов серебра в условиях формирования ксерогеля привело к образованию равномерного покрытия серебряными частицами поверхности геля.

Получение пленок хитозана, наполненных положительно и отрицательно заряженными серебросодержащими частицами, привело к структурированию поверхности пленок, формированию дисперсий частиц со средним размером 0,1–0,5 мкм. Так в пленках хитозана в составе частиц, полученных на основе положительно заряженных дисперсий, массовая доля серебра больше массовой доли йода, а на основе отрицательно заряженных дисперсий наблюдается избыток йода. Полученные структурированные пленки на основе хитозана, наполненные серебросодержащими частицами разного размера, обладают антибактериальным эффектом и могут использоваться для борьбы с различными видами бактерий [35–36].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FZUS-2023-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Guerrero, C.M., Martínez, F.B., Vidal, C.P., Streitt, C., Escrig, J., Dicastillo, C. L., Beilstein, J. (2020). Antimicrobial metal-based nanoparticles: a review on their synthesis, types and antimicrobial action. *Nanotechnol*, 11, 1450–1469. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. (2008). Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*, 77(3). 242–269. <https://www.uspkhim.ru/RCR3751>.
3. Gong, L., Dai, H., Zhang, Sh., Lin, Y. (2016). Silver iodide-chitosan nanotag induced biocatalytic precipitation for self-enhanced ultrasensitive photocathodic immunosensor. *Analytical Chemistry*, 88, 5775–5782. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00297>.
4. Varlamov, V.P., Il'ina, A.V., Shagdarova, B.T., Lunkov, A.P., Mysyakina, I.S. (2020). Chitin/chitosan and its derivatives: fundamental problems and practical approaches. *Biochemistry*, 85, 154–176. <https://doi.org/10.1134/s0006297920140084>.
5. Rubina, M.S., Naumkin, A.V., Vasilkov, A.Yu. (2018). Chitosan-based films with silver nanoparticles prepared using metal vapor synthesis. *Journal of International Scientific Publications*, 12, 100–109. <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001686/>.
6. Ambrogi, V., Donnadio, A., Pietrella, D., Latterini, L., Proietti, F.A., Marmottini, F., Padeletti, G., Kaciulis, S., Riccia, S. (2014). Chitosan films containing mesoporous sba-15 supported silver nanoparticles for wound dressing. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 6054–6063. <https://doi.org/10.1039/C4TB00927D>.
7. Vimalaa, K., Murali Mohana, Y., Samba Sivudua, K., Varaprasada, K., Ravindraa, S., Narayana Reddya, N., Padmab, Y., Sreedharc, B., Mohana Rajua, K. (2010). Fabrication of porous chitosan films impregnated with silver nanoparticles: A facile approach for superior

- antibacterial application. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 76, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.044>.
8. Sharma, S., Sanpui, P., Chattopadhyay, A., Ghosh, S.S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle–sodium alginate–chitosan composite films. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2, 5837–5843. <https://doi.org/10.1039/C2RA00006G>.
 9. Lu, S., Gao, W., Gu, H.Y. (2008). Construction, application and biosafety of silver nanocrystalline chitosan wound dressing. *Burns*, 34, 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2007.08.020>.
 10. Bose, D., Chatterjee, S. (2015). Antibacterial activity of green synthesized silver nanoparticles using Vasaka (*Justicia adhatoda* L.) leaf extract. *Indian Journal Microbiology*, 55(2), 163–167. <https://doi.org/10.1007/s12088-015-0512-1>.
 11. Shen, X.L., Wu, J.M., Chen, Y., Zha, G. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocoll*, 24, 285–290. <https://doi.org/10.1007/s12088-017-0670-4>.
 12. Velmurugan, P., Lydroose, M., Lee, S.M., Cho, M., Park, J.H., Balachandar, V., Oh, B.T. (2014). Synthesis of silver and gold nanoparticles using cashew nut shell liquid and its antibacterial activity against fish pathogens. *Indian Journal Microbiology*, 54(2), 196–202. <https://doi.org/10.1007/s12088-013-0437-5>.
 13. Cooper, A., Oldinski, R., Ma, H., Bryers, J.D., Zhang, M. (2013). Chitosan-based nanofibrous membranes for antibacterial filter applications. *Carbohydrate Polymer*, 92, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.114>.
 14. Demchenko, V., Riabov, S., Sinelnikov, S., Radchenko, O., Kobylinskyi, S., Rybalchenko, N. (2020). Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. *Carbohydr Polymer*, 15, 242, 116431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116431>.
 15. Kulikouskaya, V., Zhdanko, T., Hileuskaya, K., Kraskouski, A., Zhura, A., Skorohod, H., Butkevich, V., Pal, K., Tratsyak, S., Agabekov, V. (2021). Physicochemical aspects of design of ultrathin films based on chitosan, pectin, and their silver nanocomposites with antiadhesive and bactericidal potential. *J Biomed Mater Res A*, 110(1), 217–228. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37278>.
 16. Akalin, G.O., Oztuna Taner, O., Taner, T. (2022). The preparation, characterization and antibacterial properties of chitosan/pectin silver nanoparticle films. *Polymer Bulletin*, 79, 3495–3512 <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03667-0>.
 17. Sharma, Sh., Sanpui, P., Chattopadhyay, A., Ghosh, S.S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle–sodium alginate–chitosan composite films. *RSC Advances*, 2, 5837–5843. <https://doi.org/10.1039/C2RA00006G>.
 18. Гилевская К.С., Машкин М.Е., Красковский А.Н., Кабанова О.В., Степанова Е.А., Кузьминский И.И., Куликовская В.И., Агабеков В.Е. (2021). Гидротермальный синтез и свойства нанокомпозитов хитозан-серебро. *Журнал неорганической химии*, 66(8). 1017–1024. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
 19. Сигаева Н.Н., Вильданова Р.Р., Султанбаев А.В., Иванов С.П. (2020). Получение и свойства гидрогелей на основе хитозана и пектина *Коллоидный журнал*, 82(3), 363–376. <https://doi.org/10.31857/S0023291220030118>.
 20. Muhidinov, Z., Fishman, M.L., Avloev, Kh.Kh., Norova, M.T., Abubakr, A., Nasriddinov, S., Khalikov, D.Kh. (2010). Effect of Temperature on the Intrinsic Viscosity and Conformation of Different Pectins. *Polymer Science Series A*, 52(12), 1257–1263. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120035>.
 21. Masuelli, MA. (2011). Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. *Int J Biol Macromol*, 48(2), 286–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.11.014>.
 22. Novakov, I.A., Radchenko, F.S., Ozerin, A. S., Rybakova, E.V., Radchenko, S.S. (2011). Formation of polymer-colloid complexes of aluminoxane particles with poly(acrylic acid) and

- its copolymers with acrylamide. *Colloid & Polymer Science*, 289(11). 1197–1203. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2446-4>.
23. Silver, S. (2003). Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 27. 341–353. [https://doi.org/10.1016/s0168-6445\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/s0168-6445(03)00047-0).
 24. Zhang, L., Zhang, H. (2022). Silver Halide-Based Nanomaterials in Biomedical Applications and Biosensing Diagnostics. *Nanoscale Research Letters*, 17. 114–123. <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03752-x>.
 25. George, P.P. (2021). A mini review on preparation, characterization, and applications of silver iodide nanoparticles. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 15. 11–17. <https://doi.org/10.22159/ajpcr.2022.v15i2.43054>.
 26. Базунова М.В., Салихов Р.Б., Терегулов Т.Б., Муллағалиев И.Н., Салихов Т.Р., Сафарғалин И.Н., Остальцова А.Д. (2024). Наноконпозитные тонкопленочные материалы на основе полисахаридов и наночастиц иодида серебра для использования в сенсорных устройствах. *Журнал прикладной химии*, 97(4). 347–353. <https://doi.org/10.31857/S0044461824040091>.
 27. Базунова М.В., Чернова В.В., Кулиш Е.И. (2024). Стабилизация частиц зольей йодида серебра ацетатом и N-сукцинилом хитозана. *Химическая физика*, 43(9). 75–83. <https://doi.org/10.31857/S0207401X24090099>.
 28. Bahari, A., Esmail, S.I., Alattar, A.M. (2025). Investigate optical and structural properties with molecular behavior of AgI and silver oxide nanoparticles prepared by green synthesis from the Acacia Senegal plant and achieving biocompatibility. *J. Opt.* 54, 1261–1268. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01810-4>.
 29. Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9. 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
 30. Попова Э.В., Домнина Н.С., Зорин И.М., Лезов А.А., И.И. Новикова, Краснобаева И.Л. (2023). Наноструктурированная форма хитозана: способ получения и биологическая активность. *Российские нанотехнологии*, 18(3), 368–376. <https://doi.org/10.56304/S1992722323020103>.
 31. Vinogradov, V.S., Ozerin, A.S., Radchenko, P.S., Novakov, I.A. (2026). Pseudomatrix synthesis characteristics of nanoscale silver iodide particles in the presence of chitosan. *Iran Polym J*, 35, 539–549. <https://doi.org/10.1007/s13726-025-01544-5>.
 32. Паписов И.М., Воробьев А.Ю., Паписова А.И., Остаева Г.Ю., Исаева И.Ю., Полякова Е.В. (2016). Наноконпозит, формирующийся на катоде при электрохимическом восстановлении ионов меди из полимерного раствора. *Доклады Академии наук*, 468(5). 534–537 <https://doi.org/10.7868/S086956521617014X>.
 33. Długosz, O., Banach, M. (2019). Continuous production of silver nanoparticles and process control. *Journal of Cluster Science*, 30. 541–552. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01505-y>.
 34. Kulikouskaya, V., Zhdanko, T., Hileuskaya, K., Kraskouski, A., Zhura, A., Skorohod, H., Butkevich, V., Pal, K., Tratsyak, S., Agabekov, V. (2022). Physicochemical aspects of design of ultrathin films based on chitosan, pectin, and their silver nanocomposites with antiadhesive and bactericidal potential. *J Biomed Mater Res A*, 110(1). 217–228. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37278>.
 35. Хина А. Г., Крутяков Ю.А. (2021). Сходство и различия в механизме антибактериального действия ионов и наночастиц серебра. *Прикладная биохимия и микробиология*, 57(6). 523–535. <https://doi.org/10.31857/S0555109921060052>.
 36. Dong, Y., Zhu, H., Shen, Y., Zhang, W., Zhang, L. (2019). Antibacterial activity of silver nanoparticles of different particle size against *Vibrio Natriegens*. *PLoS ONE*, 14(9). e0222322. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222322>.

References:

1. Guerrero, C.M., Martínez, F.B., Vidal, C.P., Streitt, C., Escrig, J., Dicastillo, C. L., Beilstein, J. (2020). Antimicrobial metal-based nanoparticles: a review on their synthesis, types and antimicrobial action. *Nanotechnol*, 11, 1450–1469. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>.
2. Krutyakov, Yu.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.Yu., Lisichkin, G.V. (2008). Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects *Russian Chemical Review*, 77, 233–269. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n03abeh003751>.
3. Gong, L., Dai, H., Zhang, Sh., Lin, Y. (2016). Silver iodide-chitosan nanotag induced biocatalytic precipitation for self-enhanced ultrasensitive photocathodic immunosensor. *Analytical Chemistry*, 88, 5775–5782. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00297>.
4. Varlamov, V.P., Il'ina, A.V., Shagdarova, B.T., Lunkov, A.P., Mysyakina, I.S. (2020). Chitin/chitosan and its derivatives: fundamental problems and practical approaches. *Biochemistry*, 85, 154–176. <https://doi.org/10.1134/s0006297920140084>.
5. Rubina, M.S., Naumkin, A.V., Vasilkov, A.Yu. (2018). Chitosan-based films with silver nanoparticles prepared using metal vapor synthesis. *Journal of International Scientific Publications*, 12, 100–109. <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001686/>.
6. Ambrogi, V., Donnadio, A., Pietrella, D., Latterini, L., Proietti, F.A., Marmottini, F., Padeletti, G., Kaciulis, S., Riccia, S. (2014). Chitosan films containing mesoporous sba-15 supported silver nanoparticles for wound dressing. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 6054–6063. <https://doi.org/10.1039/C4TB00927D>.
7. Vimalaa, K., Murali Mohana, Y., Samba Sivudua, K., Varaprasada, K., Ravindraa, S., Narayana Reddy, N., Padmab, Y., Sreedharc, B., Mohana Rajua, K. (2010). Fabrication of porous chitosan films impregnated with silver nanoparticles: A facile approach for superior antibacterial application. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 76, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.044>.
8. Sharma, S., Sanpui, P., Chattopadhyay, A., Ghosh, S.S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle–sodium alginate–chitosan composite films. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2, 5837–5843. <https://doi.org/10.1039/C2RA00006G>.
9. Lu, S., Gao, W., Gu, H.Y. (2008). Construction, application and biosafety of silver nanocrystalline chitosan wound dressing. *Burns*, 34, 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2007.08.020>.
10. Bose, D., Chatterjee, S. (2015). Antibacterial activity of green synthesized silver nanoparticles using Vasaka (*Justicia adhatoda* L.) leaf extract. *Indian Journal Microbiolodgy*, 55(2), 163–167. <https://doi.org/10.1007/s12088-015-0512-1>.
11. Shen, X.L., Wu, J.M., Chen, Y., Zha, G. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocoll*, 24, 285–290. <https://doi.org/10.1007/s12088-017-0670-4>.
12. Velmurugan, P., Lydroose, M., Lee, S.M., Cho, M., Park, J.H., Balachandar, V., Oh, B.T. (2014). Synthesis of silver and gold nanoparticles using cashew nut shell liquid and its antibacterial activity against fish pathogens. *Indian Journal Microbiolodgy*, 54(2), 196–202. <https://doi.org/10.1007/s12088-013-0437-5>.
13. Cooper, A., Oldinski, R., Ma, H., Bryers, J.D., Zhang, M. (2013). Chitosan-based nanofibrous membranes for antibacterial filter applications. *Carbohydrate Polymer*, 92, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.114>.
14. Demchenko, V, Riabov, S, Sinelnikov, S, Radchenko, O, Kobylinskyi, S, Rybalchenko, N. (2020). Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. *Carbohydr Polymer*, 15, 242, 116431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116431>.
15. Kulikouskaya, V, Zhdanko, T, Hileuskaya, K, Kraskouski, A, Zhura, A, Skorohod, H, Butkevich, V, Pal, K, Tratsyak, S, Agabekov, V. (2021). Physicochemical aspects of design of ultrathin films based on chitosan, pectin, and their silver nanocomposites with antiadhesive and bactericidal potential. *J Biomed Mater Res A*, 110(1), 217–228. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37278>.

16. Akalin, G.O., Oztuna Taner, O., Taner, T. (2022). The preparation, characterization and antibacterial properties of chitosan/pectin silver nanoparticle films. *Polymer Bulletin*, 79, 3495–3512 <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03667-0>.
17. Sharma, Sh., Sanpui, P., Chattopadhyay, A., Ghosh, S.S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle–sodium alginate–chitosan composite films. *RSC Advances*, 2, 5837–5843. <https://doi.org/10.1039/C2RA00006G>.
18. Hileuskaya, K.S., Mashkina, M.E., Kraskouskia, A.N., Kabanava, V.S., Stepanova, E.A., Kuzminski, I.I., Kulikouskaya, V.I., Agabekova, V.E. (2021). Hydrothermal Synthesis and Properties of Chitosan–Silver Nanocomposites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 66(8), 1128–1134. <https://doi.org/10.1134/s0036023621080064>.
19. Sigaeva, N.N., Vil'danova, R.R., Ivanov, S.P., Sultanbaev A.V. (2020). Synthesis and properties of chitosan- and pectin-based hydrogels. *Colloid Journal*, 82(3). 311–323. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20030114>.
20. Muhidinov, Z., Fishman, M.L., Avloev, Kh.Kh., Norova, M.T., Abubakr, A., Nasriddinov, S., Khalikov, D.Kh. (2010). Effect of Temperature on the Intrinsic Viscosity and Conformation of Different Pectins. *Polymer Science Series A*, 52(12), 1257–1263. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120035>.
21. Masuelli, MA. (2011). Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. *Int J Biol Macromol*, 48(2), 286–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.11.014>.
22. Novakov, I.A., Radchenko, F.S., Ozerin, A. S., Rybakova, E.V., Radchenko, S.S. (2011). Formation of polymer-colloid complexes of aluminoxane particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide. *Colloid & Polymer Science*, 289(11). 1197–1203. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2446-4>.
23. Silver, S. (2003). Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 27. 341–353. [https://doi.org/10.1016/s0168-6445\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/s0168-6445(03)00047-0).
24. Zhang, L., Zhang, H. (2022). Silver Halide-Based Nanomaterials in Biomedical Applications and Biosensing Diagnostics. *Nanoscale Research Letters*, 17. 114–123. <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03752-x>.
25. George, P.P. (2021). A mini review on preparation, characterization, and applications of silver iodide nanoparticles. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 15. 11–17. <https://doi.org/10.22159/ajpcr.2022.v15i2.43054>.
26. Bazunova M.V., Salikhov R.B., Teregulov T.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Safargalin I.N., Ostaltsova A.D. (2024). Nanocomposite thin-film materials based on polysaccharides and silver iodide nanoparticles for use in sensor devices. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 97(4). 347–353. <https://doi.org/10.31857/S0044461824040091>.
27. Bazunova, M.V., Chernova, V.V., Kulish, E.I. (2024). Stabilization of silver iodide sol particles by acetate and N-succinyl of chitosan. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 18(5), 1382–1388 <https://doi.org/10.1134/S1990793124700945>.
28. Bahari, A., Esmail, S.I., Alattar, A.M. (2025). Investigate optical and structural properties with molecular behavior of AgI and silver oxide nanoparticles prepared by green synthesis from the Acacia Senegal plant and achieving biocompatibility. *J. Opt.* 54, 1261–1268. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01810-4>.
29. Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9. 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
30. Popova, E.V., Domnina, N.S., Zorin, I.M., Lezov, A.A., Novikova, I.I., Krasnobaeva, I.L. (2023). Nanostructured form of chitosan: method of production and biological activity. *Russian Nanotechnology*, 18(3), 368–376. <https://doi.org/10.56304/S1992722323020103>.
31. Vinogradov, V.S., Ozerin, A.S., Radchenko, P.S., Novakov, I.A. (2026). Pseudomatrix synthesis characteristics of nanoscale silver iodide particles in the presence of chitosan. *Iran Polym J*, 35, 539–549. <https://doi.org/10.1007/s13726-025-01544-5>.

32. Papisov, I.M., Vorobyov, A.Yu., Papisova, A.I., Ostaeva, G.Yu., Isaeva, I.Yu., Polyakova, E.V. (2016). Nanocomposite forming on the cathode in electrochemical reduction of copper ions from a polymer solution. *Doklady Chemistry*, 468(2). 183–186. <https://doi.org/10.1134/S0012500816060033>.
33. Długosz, O., Banach, M. (2019). Continuous production of silver nanoparticles and process control. *Journal of Cluster Science*, 30. 541–552. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01505-y>.
34. Kulikouskaya, V., Zhdanko, T., Hileuskaya, K., Kraskouski, A., Zhura, A., Skorohod, H., Butkevich, V., Pal, K., Tratsyak, S., Agabekov, V. (2022). Physicochemical aspects of design of ultrathin films based on chitosan, pectin, and their silver nanocomposites with antiadhesive and bactericidal potential. *J Biomed Mater Res A*, 110(1). 217–228. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37278>.
35. Khina, A.G., Krutyakov, Y.A. (2021). Similarities and Differences in the Mechanism of Antibacterial Action of Silver Ions and Nanoparticles. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 57(6). 683-693. <https://doi.org/10.1134/S0003683821060053>.
36. Dong, Y., Zhu, H., Shen, Y., Zhang, W., Zhang, L. (2019). Antibacterial activity of silver nanoparticles of different particle size against *Vibrio Natriegens*. *PLoS ONE*, 14(9). e0222322. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222322>.



Термоанализ радиационно-облученных композитов СВМПЭ/аморфный бор: деструкция, окисление и динамические механические свойства

*И. А. Маклакова¹✉, В. Г. Крашенинников¹, А. Ю. Незванов², Т. А. Ладыгина¹,
Л. А. Новокшинова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: maklakosha@yandex.ru

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Поступила в редакцию: 01.04.2026 г.; после доработки: 31.05.2026 г.; принята в печать: 03.06.2026 г.

Аннотация – Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и динамического механического анализа (ДМА) исследованы термические и термомеханические свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и бора (до 59% мас.) до и после воздействия ионизирующего излучения. Введение бора в матрицу СВМПЭ повышает термическую стойкость композита: температура начала разложения увеличивается на 15–25°C, а степень кристалличности изменяется в пределах 5–12%. Стойкость композита к термоокислению возрастает при содержании бора примерно до 50% мас., после чего снижается. После облучения зафиксированы изменения в характере температурных переходов и кинетике термоокислительной деструкции, свидетельствующие о структурных модификациях в полимерной матрице.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, аморфный бор, полимеризационное наполнение, γ -нейтронное облучение, термическая деструкция, термоокислительная деструкция, динамические механические свойства, время окислительной индукции, радиационная стойкость.

Materials with new functional properties

Thermal analysis of irradiated composites UHMWPE/amorphous boron: degradation, oxidation and dynamic mechanical properties

*Irina A. Maklakova¹✉, Vadim G. Krashenninikov¹, Alexander Yu. Nezvanov²,
Tatiana A. Ladygina¹, and Lyudmila A. Novokshonova¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: maklakosha@yandex.ru

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

Abstract – The thermal and thermomechanical properties of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and boron (up to 59% wt.) were studied before and after exposure to ionizing radiation using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA). The introduction of boron into the UHMWPE matrix increases the thermal stability of the composite: the decomposition onset temperature increases by 15–25°C, and the degree of crystallinity changes within 5–12%. The thermal oxidation resistance of the composite increases with a boron content of approximately 50% wt., after which it decreases. After irradiation, changes in the nature of temperature transitions and the kinetics of thermal-oxidative degradation were recorded, indicating structural modifications in the polymer matrix.

Keywords: ultra-high-molecular-weight polyethylene, amorphous boron, polymerization filling, γ -neutron irradiation, thermal destruction, thermal-oxidative degradation, dynamic mechanical properties, oxidative induction time, radiation resistance.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное расширение областей применения ядерных технологий – от энергетики и промышленных радиационных установок до медицинской диагностики, радиотерапии и космических аппаратов – делает задачу создания эффективных и одновременно легких материалов для защиты от ионизирующего излучения исключительно актуальной. Традиционные защитные материалы, такие как свинец, сталь и бетон, обладают высокой плотностью, что существенно ограничивает их использование в мобильных установках, индивидуальных средствах защиты и аэрокосмической технике.

Современная стратегия разработки радиационно-защитных материалов базируется на использовании полимерных матриц, которые сочетают малый удельный вес, технологичность и возможность направленной модификации свойств путем введения функциональных наполнителей [1].

Среди полимерных матриц наиболее широко применяются полиэтилены различной плотности, в том числе сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Благодаря высокому содержанию водорода (порядка $7,8 \cdot 10^{22}$ атомов/см³) полиэтилен является одним из лучших замедлителей быстрых нейтронов. Для придания материалу способности эффективно поглощать как тепловые нейтроны, так и сопутствующее γ -излучение, в полимерную матрицу вводят функциональные наполнители двух типов: элементы с высоким атомным номером (вольфрам, висмут, редкоземельные элементы) – для ослабления γ -квантов, и элементы с высоким поперечным сечением захвата нейтронов (бор, литий, гадолиний) – для поглощения нейтронов [1].

Бор обладает одним из самых высоких поперечных сечений захвата тепловых нейтронов среди всех доступных элементов, что делает его уникальным наполнителем для создания материалов, комбинирующих функции замедления и поглощения нейтронов в одном композите. СВМПЭ выгодно отличается от других марок полиэтилена своим уникальным комплексом свойств: высокой прочностью, исключительно высокой ударной вязкостью в широком диапазоне температур, стойкостью к растрескиванию,

износостойкостью, высокой морозостойкостью и повышенной радиационной стойкостью. Благодаря большой длине молекулярной цепи и структурным особенностям СВМПЭ является наиболее эффективным водородсодержащим связующим для замедления быстрых нейтронов, а композиции на основе СВМПЭ/бор рассматриваются в литературе как один из оптимальных вариантов легкой радиационной защиты [2].

Ключевой технологической проблемой при создании таких композитов является равномерное распределение частиц бора в полимерной матрице. Традиционные методы механического смешения в расплаве, используемые, в частности, в работе [2] для получения композитов ПЭВП/бор с содержанием наполнителя до 50% мас., часто сталкиваются с агломерацией частиц и слабым межфазным взаимодействием, что ограничивает достижимую степень наполнения и ухудшает механические свойства материала. В данной работе использован принципиально иной подход – метод полимеризационного наполнения (*in situ polymerization*), разработанный в ИХФ РАН [2, 4], который обеспечивает синтез СВМПЭ непосредственно на поверхности частиц аморфного бора, предварительно активированных нанесенным катализатором. Это позволяет формировать полимерное покрытие регулируемой толщины на каждой индивидуальной частице и получать композиты с равномерным распределением наполнителя вплоть до 59% мас. без признаков агломерации.

Ранее нами были синтезированы композиты СВМПЭ/бор с содержанием бора от 10 до 75% об. и исследованы их деформационно-прочностные свойства при сжатии [5]. Было показано, что даже при высоких степенях наполнения (до 52% об.) композиты сохраняют способность к пластической деформации, а модуль упругости при сжатии достигает максимума в области 43–45% об. Однако влияние комбинированного γ -нейтронного облучения на термические, термоокислительные и динамические механические свойства таких высоконаполненных композитов ранее не изучалось, но понимание радиационно-индуцированных изменений в полимерматричных композитах является критически важным для прогнозирования их эксплуатационной надежности, поскольку под действием облучения в полимерной матрице одновременно протекают конкурирующие процессы сшивания и деструкции, а введение наполнителя может оказывать на них дополнительное влияние [1].

Цель настоящей работы – комплексное исследование влияния комбинированного γ -нейтронного облучения на термическую, термоокислительную деструкцию и динамические механические свойства композитов СВМПЭ/аморфный бор, полученных методом полимеризационного наполнения, с содержанием бора от 0 до 59% мас..

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композиционных материалов

Композиты получали методом полимеризационного наполнения [2–5], заключающемся в синтезе СВМПЭ непосредственно на поверхности частиц наполнителя путем полимеризации этилена на поверхности частиц бора, активированных нанесенным катализатором полимеризации. При этом полимер

образуется в виде покрытия заданной толщины на частицах наполнителя, толщина которого легко регулируется условиями синтеза. Это обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и позволяет достичь высокие степени наполнения (до 59% мас.) без агломерации частиц. В качестве наполнителя использовали аморфный бор марки В ТУ 1-92-154-90 (ООО «Авиабор», средний размер частиц 0,5–2 мкм). Синтез композитов проводили в среде н-гептана при постоянном давлении этилена (0,3–1,8 атм) в металлическом реакторе при температуре 50°C с использованием каталитической системы $VCl_4 + Al(i-Bu)_3$. Синтезированы и исследованы образцы с массовой долей бора 0; 22; 32; 38; 41; 47; 52 и 59% мас..

Образцы для испытаний получали горячим прессованием порошка композита при 190°C, давлении 100 МПа, с охлаждением со скоростью примерно 4°C/мин до 50°C.

Облучение

Облучение проводили в реакторе ИБР 2 (ОИЯИ, Дубна) в течение 268 часов. Параметры облучения:

- Флюенс быстрых нейтронов ($E > 0,1$ МэВ): $2,75 \times 10^{14}$ н/см²
- Флюенс тепловых нейтронов: $1,03 \times 10^{14}$ н/см²
- Доза γ излучения: 10427 Гр

Облученные образцы (7 составов) сравнивали с исходными.

Методы исследования

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — прибор DSC 204 F1 Netzsch. Программа: 1-й нагрев до 160°C (аргон, 10°C/мин) — для удаления термической предыстории; охлаждение до 25°C (10°C/мин); 2-й нагрев до 160°C (аргон) — определение T_m , ΔH_m , X_c ; изотермическое окисление при 160°C (в токе воздух 40 мл/мин) — для измерения времени окислительной индукции (ВОИ). Кристалличность СВМПЭ рассчитана по формуле $X_c = \Delta H_m / [293 \cdot (1 - w_B)] \times 100\%$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) — прибор TGA 209 F1 Netzsch. Условия: нагрев 10°C/мин от 30 до 600°C в аргоне (40 мл/мин) и на воздухе (расход 40 мл/мин).

Динамический механический анализ (ДМА) — прибор DMA 242 Netzsch. Режим: растяжение, нагрев от -160 до +150°C со скоростью 2°C/мин, динамическая нагрузка 5Н. Определяли динамический модуль упругости E' и тангенс потерь $\tan(\delta)$.

Время окислительной индукции (ВОИ) — изотермически при 160°C в токе воздуха (40 мл/мин) после нагрева образцов до 160°C в аргоне, для определения индукционного периода и времени достижения максимума экзотермы.

Расчет структурных параметров

Используя значения температуры начала плавления и энтальпии плавления вычисляли структурные параметры полимера [6].

Кристалличность (X_c) образцов определяли по формуле:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} * 100\%,$$

где: ΔH_m – энтальпия плавления образца; $\Delta H_{100\%} = 293$ Дж/г – удельная энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена;

Для количественной структурной характеристики толщину ламелей (L_c) рассчитывали, применяя следующее уравнение:

$$L_c = \frac{2\sigma T_m^0}{\Delta H_v(T_m^0 - T_{пл})},$$

где: $\sigma = 70 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² – свободная энергия поверхности ламелей; $T_m^0 = 418$ К – температура плавления идеального кристалла; $\Delta H_v = 288 \cdot 10^6$ Дж/м³ – объемная энтальпия плавления идеального кристалла; $T_{пл}$ – температура начала плавления.

На основе полученных расчетных значений степени кристалличности и толщины ламелей вычисляем ламеллярный длинный период (L_p) по формуле

$$L_p = \frac{L_c * 100}{X_c}$$

и толщину аморфной прослойки (L_a) как разницу между длинным периодом и кристаллическими ламелями:

$$L_a = L_p - L_c$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние радиационного облучения на термические характеристики композитов СВМПЭ/аморфный бор в зависимости от содержания наполнителя по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Методом ДСК исследовано влияние комбинированного γ -нейтронного облучения на термические характеристики композитов СВМПЭ / аморфный бор в зависимости от содержания наполнителя (0–59% мас.). Анализировали температуру плавления T_m , температуру кристаллизации T_c , энтальпию плавления ΔH_m и степень кристалличности X_c до и после облучения. Данные анализа представлены в таблице 1. Как показывают приведенные результаты, для необлученных образцов композитов с ростом содержания бора до 59% мас. температура плавления снижается незначительно – с 138,8°C для чистого СВМПЭ до 134,5–135,4°C для наполненных образцов. Это указывает на отсутствие выраженного дефектообразования в кристаллической решетке полимера. Температура кристаллизации изменяется слабо (117,2–120,6°C), что свидетельствует о том, что частицы аморфного бора не выступают в роли эффективных гетерогенных центров кристаллизации. Степень кристалличности для исходных композитов по данным ДСК варьируется в пределах 48,9–54,3%, причем заметное снижение до 49,0% наблюдается только при максимальном наполнении (59% мас.), что, видимо, связано с пространственными ограничениями роста кристаллитов в тонких полимерных прослойках.

Таблица 1. Температуры плавления (T_m) и кристаллизации (T_c), энтальпия плавления (ΔH_m), степень кристалличности (X_c) и время окислительной индукции (ВОИ) для необлученных композитов в зависимости от степени наполнения

Table 1. Melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures, enthalpy of melting (ΔH_m), degree of crystallinity (X_c) and oxidative induction time (OIT) for non-irradiated composites depending on the degree of filling

Содержание бора, % мас.	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	X_c , %	T_c , °C	ВОИ (t_{max}), мин
0	138,8	110,0	49,5	117,6	110
22	136,2	92,1	48,9	118,0	73,4
32	135,4	94,8	52,0	118,3	89,0
38	134,7	78,8	52,6	117,2	106,8
41	134,9	76,6	50,4	118,5	119,6
47	134,5	71,7	54,3	120,3	215,5
52	134,8	74,7	52,0	118,7	289,2
59	134,5	45,5	49,0	120,6	79,2

Изменение приведенных в таблице 1 термических характеристик исходных композитов после облучения образцов представлено в таблице 2. После облучения для всех наполненных образцов зафиксировано снижение T_m на 2–4°C и T_c на 1–5°C, что является типичным признаком радиационной деструкции кристаллической фазы. Одновременно наблюдается увеличение энтальпии плавления и степени кристалличности. Данный эффект объясняется разрывом напряженных проходных (связующих) цепей в аморфных областях при облучении, что снимает механические стеснения и позволяет соседним сегментам макромолекул достраивать кристаллические области. Дополнительным фактором является то, что для насыщенных полиолефинов, таких как СВМПЭ, в аморфной фазе при облучении сшивание может преобладать над деструкцией, что способствует перестройке молекулярных цепей и косвенно увеличивает упорядоченность в кристаллической фазе. Таким образом, радиационное воздействие оказывает двойственный характер: в кристаллической фазе преобладают деструкционные процессы (снижение T_m), тогда как в аморфной фазе доминирует сшивка, что подтверждается данными ДМА (рост температуры стеклования T_g , снижение высоты пика тангенса потерь $\tan(\delta)$).

Таблица 2. Изменение термических характеристик образцов композитов СВМПЭ/бор после облучения в зависимости от содержания бора.

Table 2. Changes in thermal characteristics of UHMWPE/boron composite samples after irradiation depending on the boron content.

wB*, % мас.	ΔT_m , °C	ΔT_c , °C	$\Delta(\Delta H_m)$, Дж/г	ΔX_c , абс.%
22	-1,6	-2,7	+2,9	+7,4
32	-2,1	-1,9	+0,6	+4,8
41	-1,9	-2,8	+14,7	+8,9
47	-1,5	-3,9	+2,5	+4,8
52	-1,9	-3,1	+3,6	+8,5
59	-2,2	-4,3	+15,8	+8,9

*wB – массовая доля бора, %

Влияние борного наполнителя на термические характеристики проявляется нелинейно. В диапазоне содержаний 47–52% мас. наблюдаются максимальная степень кристалличности и наименьшие относительные изменения параметров после облучения, что свидетельствует о формировании оптимальной морфологии композита с равномерным распределением наполнителя и достаточной толщиной полимерных прослоек. При содержании бора 59% мас. защитные свойства по отношению к полимерной матрице ослабевают, а радиационная деструкция становится более выраженной.

По данным ДСК были рассчитаны параметры надмолекулярной структуры полимерной матрицы СВМПЭ прессованных образцов композитов СВМПЭ/бор при степени наполнения 22–59% мас. (табл. 3). Как показывают приведенные данные, толщина ламели (L_c) полимера в композитах не зависит от степени наполнения и облучения. Толщина аморфного межкристаллического пространства (L_a) существенно снижается у облученных образцов композитов по сравнению с исходными образцами. За счет этого снижается большой период (L_p) облученных образцов по сравнению с необлученными.

Таблица 3. Параметры кристаллической структуры исходных и облученных образцов композитов СВМПЭ/бор

Table 3. Crystal structure parameters of the initial and irradiated samples of UHMWPE/boron composites

Содержание В, % мас.	L_c , нм		L_p , нм		L_a , нм	
	Исходн.	Облучен.	Исходн.	Облучен.	Исходн.	Облучен.
0	9,2		17,7		8,5	
22	10,3	9,3	21,0	14,7	10,7	5,4
32	11,2	13,6	21,6	20,1	10,4	6,5
38	11,5	10,4	21,4	13,3	9,9	2,8
41	10,2	11,4	20,3	16,9	10,1	5,4
47	12,2	13,2	23,0	18,7	10,8	5,4
52	10,9	10,6	19,4	13,9	8,5	3,3
59	11,1	11,0	22,7	15,3	11,6	4,3

Исследование методом ТГА термической и термоокислительной стабильности композитов

Термическую и термоокислительную стабильность композитов СВМПЭ/аморфный бор исследовали методом ТГА в инертной среде (аргон) и на воздухе. Поскольку абсолютные кривые потери массы композитов включают вклад термостойкого наполнителя, для всех образцов, содержащих бор, проведена коррекция – из экспериментальной кривой композита вычитана кривая чистого бора, полученная в тех же условиях.

В аргоне разложение чистого СВМПЭ носит одностадийный характер с максимумом скорости при $T_{max} \approx 470^\circ\text{C}$. Введение бора (табл. 4) приводит к небольшому снижению характеристических температур – температуры 5%-ной потери массы полимерной фазы ($T_{5\%}$) и максимальной T_{max} – на 5–10 $^\circ\text{C}$ при 59% мас. бора, что связано с физическим нарушением сплошности полимерной

матрицы и облегчением выхода летучих продуктов. После γ нейтронного облучения наблюдается дополнительное снижение $T_{5\%}$ и T_{\max} на $5-8^{\circ}\text{C}$ для всех составов композитов, что указывает на накопление радиационных дефектов, ускоряющих термическую деструкцию. Остаточная масса при 600°C во всех случаях соответствует исходному содержанию бора и практически не изменяется после облучения.

Таблица 4. Параметры термической деструкции в аргоне исходных и облученных композитов по данным ТГА в зависимости от степени наполнения, $T_{5\%}$ и T_{\max}

Table 4. Parameters of thermal destruction in argon of the initial and irradiated composites according to TGA data depending on the degree of filling $T_{5\%}$ and T_{\max}

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	$T_{5\%}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}, ^{\circ}\text{C}$
0	435	470	-	-
22	440	472	432	465
38	436	470	428	462
52	434	468	424	458
59	430	465	420	455

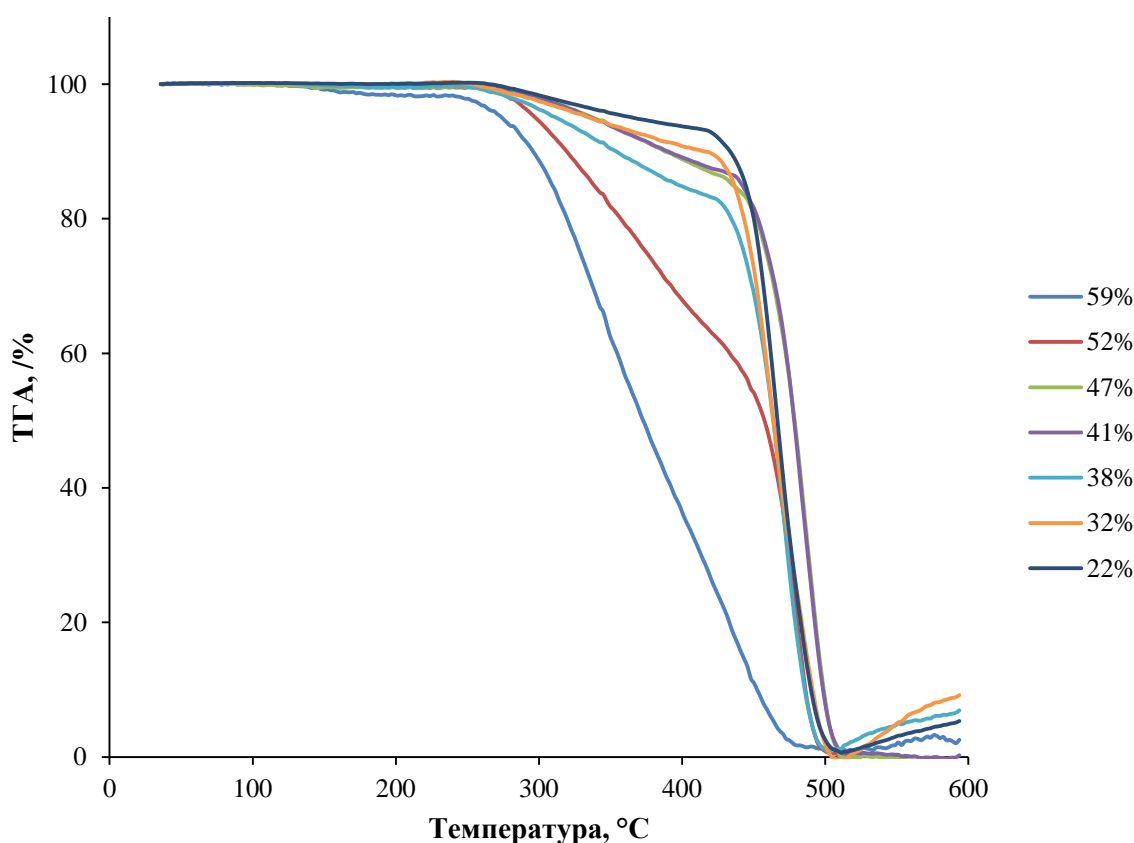


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе для полимерной части композитов с различным содержанием бора.

Fig. 1. TGA curves on air for the polymer part of composites with different boron content.

На воздухе изменение полимерной фазы при нагревании протекает по механизму термоокислительной деструкции. Результаты представлены на рис. 1 и в таблице 5. Для исходного СВМПЭ $T_{5\%}$ составляет 310°C (табл. 5).

Введение аморфного бора в количестве от 22 до 47% мас. приводит к повышению $T_{5\%}$ на 5–12°C по сравнению с чистым полимером, причем максимальный барьерный эффект наблюдается при 47% мас. бора. Это объясняется формированием плотного слоя частиц бора, которые затрудняют диффузию кислорода к полимерной матрице. При содержании 52% мас. бора защитный эффект сохраняется, хотя и несколько ослабевает. При 59% мас. бора барьерный эффект практически исчезает – $T_{5\%}$ снижается до 300°C, что ниже значения для чистого СВМПЭ. Причиной является значительное уменьшение средней толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя.

После облучения термоокислительная стабильность всех композитов ухудшается. Для составов 22–52% мас. $T_{5\%}$ снижается на 10–15°C. Качественная зависимость от содержания бора сохраняется: композит с 47% мас. бора остается наиболее стабильным и среди облученных образцов. Для образца с 59% мас. бора после облучения наблюдается наиболее выраженное снижение – $T_{5\%}$ составляет 285°C.

Таблица 5. Параметры термоокислительной деструкции полимерной фазы исходных и облученных образцов композитов – $T_{5\%}$ и температура 50%-ной потери массы полимерной фазы $T_{50\%}$.

Table 5. Parameters of thermal-oxidative destruction of the polymer phase of the initial and irradiated composite samples – temperature of 5% mass loss of the polymer phase ($T_{5\%}$) and temperature of 50% mass loss of the polymer phase ($T_{50\%}$)

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\% \text{ полим.}}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\% \text{ полим.}}$, °C
0	310	380	-	-
22	315 (+5)	385 (+5)	300 (-10)	370 (-10)
38	320 (+10)	390 (+10)	305 (-5)	375 (-5)
47	322 (+12)	392 (+12)	-	-
52	318 (+8)	388 (+8)	298 (-12)	368 (-12)
59	300 (-10)	365 (-15)	285 (-25)	350 (-30)

Определение времени окислительной индукции (ВОИ)

Время окислительной индукции определяли изотермическим методом при 160°C на воздухе. Анализировали индукционный период (t_{onset}) и время достижения максимума тепловыделения (t_{max}). Исследованы исходные композиты с содержанием бора от 22 до 59% мас., а также облученные образцы. Значение для чистого СВМПЭ (0% бора) составляет $t_{\text{max}} \approx 110$ мин (табл. 6), что ниже значений для композитов с 22% мас. бора. Результаты исследования представлены в таблице 6 и на рис. 2.

Для исходных композитов введение аморфного бора приводит к нелинейному изменению окислительной стабильности. При 22% мас. наблюдается небольшое снижение t_{onset} и t_{max} по сравнению с чистым СВМПЭ.

При увеличении содержания бора до 32–41% мас. значения t_{onset} возрастают до 82–112 мин, а t_{max} – до 89–120 мин. Максимальная окислительная стабильность достигается при 47% мас. бора ($t_{\text{onset}}=205$ мин, $t_{\text{max}}=215,5$ мин). При 52% мас. бора значения остаются высокими. При 59% мас. бора наблюдается резкое падение ($t_{\text{onset}}=72$ мин, $t_{\text{max}}=79,2$ мин), что ниже уровня чистого СВМПЭ.

После облучения для всех составов наблюдается значительное сокращение ВОИ. Для 47% мас. бора t_{onset} снижается с 205 до 75 мин, t_{max} – с 215,5 до 85,6 мин. Для 52% мас. бора падение наиболее драматично: t_{onset} с 272 до 32 мин, t_{max} с 289,2 до 39,8 мин. Несмотря на общее ухудшение, состав 47% мас. остается наиболее стабильным среди облученных образцов.

Таблица 6. Время окислительной индукции исходных и облученных композитов (160°C, воздух)

Table 6. Oxidative induction time of initial and irradiated composites (160°C, air)

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	t_{onset} , МИН	t_{max} , МИН	t_{onset} , МИН	t_{max} , МИН
0	85	110	-	-
22	68	73,4	70	79,0
32	82	89,0	52	58,0
38	97	106,8	42	49,6
41	112	119,6	50	58,4
47	205	215,5	75	85,6
52	272	289,2	32	39,8
59	72	79,2	38	45,2

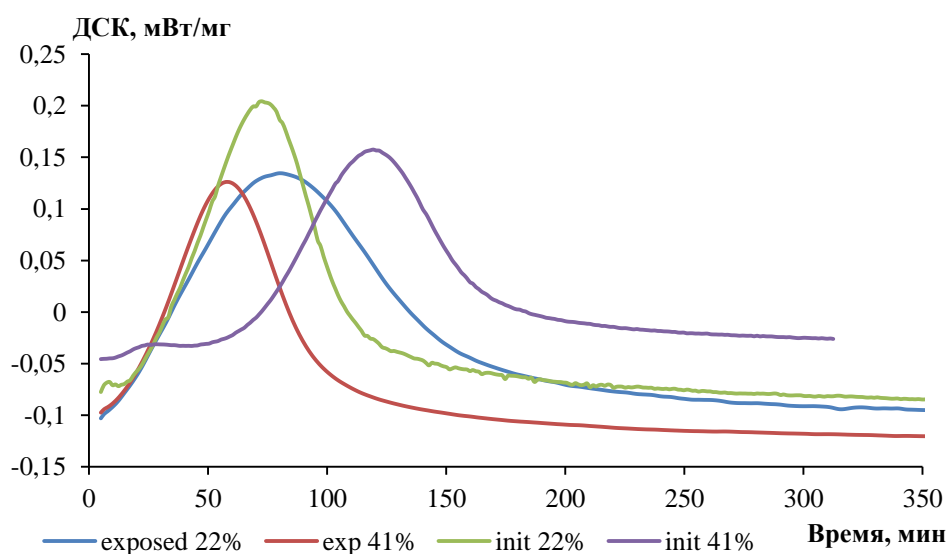


Рис. 2. Время окислительной индукции (ВОИ) исходных композитов с содержанием бора 22 и 41% мас. и после их облучения.

Fig. 2. Oxidative induction time (OIT) of the initial composites with a boron content of 22 and 41% wt. and after their irradiation.

Динамические механические свойства композитов СВМПЭ/бор до и после облучения

Были исследованы динамические модули упругости, их температурные зависимости, тангенсы потерь, температуры стеклования композитов в зависимости от содержания бора до и после облучения.

В таблице 7 приведены динамические модули упругости для композитов до и после их облучения. С ростом содержания бора модуль упругости закономерно увеличивается. Максимальное значение E' при -140°C достигается для состава 52% мас. бора (12290 МПа). При содержании 59% мас. наблюдается небольшое снижение E' . Ключевым результатом является то, что после облучения значения E' для всех составов практически не изменяются – отклонения не превышают 5%.

Таблица 7. Динамический модуль упругости E' композитов СВМПЭ/бор до и после облучения

Table 7. Dynamic modulus of elasticity E' of UHMWPE/boron composites before and after irradiation

wB, % мас.	Исходное состояние				После облучения			
	E' , МПа при различных температурах				E' , МПа при различных температурах			
	-140°C	-50°C	0°C	50°C	-140°C	-50°C	0°C	50°C
41	5906	4500	3700	2600	8664	5496	4431	3200
52	12290	9000	7300	5000	12289	9047	7283	5000
59	9500	7500	6000	4200	9479	7889	6701	4800

Данные для тангенса потерь и температуры стеклования исходных и облученных образцов представлены в таблице 8. Температура стеклования (T_g) для необлученного СВМПЭ составляет $\approx -105^{\circ}\text{C}$ [7]. С введением бора наблюдается повышение T_g до $-100...-101^{\circ}\text{C}$. После облучения зафиксировано повышение T_g на $\approx 2^{\circ}\text{C}$, снижение высоты пика тангенса потерь $\tan(\delta)$ на 12–16%, уширение пика на $5-8^{\circ}\text{C}$ и более ранний подъем $\tan(\delta)$ при высоких температурах. Это подтверждает доминирование сшивки в аморфной фазе.

Таблица 8. Параметры пика тангенса потерь $\tan(\delta)$ для композитов с 52 и 59% мас. бора до и после облучения

Table 8. Loss tangent peak parameters $\tan(\delta)$ for composites with 52 and 59% wt. boron before and after irradiation

wB, % мас.	Исходное состояние			После облучения		
	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	Max $\tan(\delta)$	Ширина пика, $^{\circ}\text{C}$	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	Max $\tan(\delta)$	Ширина пика, $^{\circ}\text{C}$
52	-100	0,062	30	-98	0,052	35
59	-101	0,061	29	-99	0,051	34

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное исследование термических, термоокислительных и динамических механических свойств композитов

СВМПЭ/аморфный бор с содержанием бора до 59% мас., полученных методом полимеризационного наполнения. Исследование свойств композитов выполнено до и после их ионизирующего облучения. После облучения зафиксированы изменения в характере температурных переходов и кинетике термоокислительной деструкции, свидетельствующие о структурных модификациях в полимерной матрице. Динамический модуль упругости после облучения практически не изменяется (отклонения $\leq 5\%$), что делает композиты пригодными для конструкционных элементов радиационной защиты.

Известно, что СВМПЭ обладает высокой химической стойкостью к большинству кислот, щелочей и органических растворителей [8]. В настоящей работе установлено, что композиты СВМПЭ/бор сохраняют свои механические свойства после радиационного облучения. Это позволяет рассматривать их как перспективные материалы для создания многофункциональных защитных покрытий и конструкционных элементов, сочетающих радиационную защиту с химической стойкостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН FFZE-2025-0030.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Fundamental Research Program of the Russian Academy of Sciences for Semenov Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science (Project FFZE-2025-0030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Li X.-P., Yao H.-S., Zhao Y., Yuan B., Zhai J., Li L., Li H., & Li X. (2025) Polymer-based nuclear radiation shielding materials: state-of-the-art and emerging trends for engineering applications. *Frontiers in Materials*, 12, 1672938. <https://doi.org/10.3389/fmats.2025.1672938>.
2. Головатенко М. В., Чалая Н. М., Цапенко И. Н., Мараховский К. М., Каданцева О. В. (2025) Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором. *Пластические массы*, 3, 42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-03-42-45>.
3. Novokshonova L. A., Meshkova I. N. (1994) Polymerization filling of polymers. *Polymer Science, Series A*, 36(4), 517–527.
4. Pat. 4241112 US, 1980.
5. Маклакова И. А., Гринев В. Г., Кудинова О. И., Крашенинников В. Г., Горенберг А. Я., Новокшонова Л. А. (2018) Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора, полученные путем полимеризации *in situ*. *Химическая физика*, 37(8), 13–20. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080137>.

6. Ruff M., Lang C., & Paulik R. W. (2013) Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending. 3. Mechanical Properties. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(7), 328–343. <https://doi.org/10.1002/mren.201200077>.
7. Rishina, L. A., Kissin, Y. V., Lalayan, S. S., Krashennnikov, V. G., Gusarov, S. S., Zabolotnov, A. S., ... & Bulychev, B. M. (2025). Ethylene Polymerization and Copolymerization Reactions with a Catalyst Based on the Ti (IV) Complex with a Diolate Ligand. *Polymer Science, Series B*, 67(2), 7 <https://doi.org/10.1134/S1560090425600871>.
8. Охлопкова Т. А. Дисс..., канд. техн. наук. Томск, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 2018.

References:

1. Li X.-P., Yao H.-S., Zhao Y., Yuan B., Zhai J., Li L., Li H., & Li X. (2025) Polymer-based nuclear radiation shielding materials: state-of-the-art and emerging trends for engineering applications. *Frontiers in Materials*, 12, 1672938. <https://doi.org/10.3389/fmats.2025.1672938>.
2. Golovatenko M. V., Chalaya N. M., Tsapenko I. N., Marakhovsky K. M., & Kadantseva O.V. (2025) Composite materials based on polyethylene modified with boron. *Plasticheskie massy*, 3, 42–45. (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-03-42-45>.
3. Novokshonova L. A., & Meshkova I. N. (1994) Polymerization filling of polymers. *Polymer Science, Series A*, 36(4), 517–527. (in Russ.).
4. Pat. 4241112 US, 1980.
5. Maklakova I. A., Grinev V. G., Kudinova O. I., Krashennnikov V. G., Gorenberg A. J., & Novokshonova L. A. (2018) Composite Materials with Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene and Boron Synthesized via Polymerization in situ. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 12(4) 605–610. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040280>.
6. Ruff M., Lang C., & Paulik R.W. (2013) Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending. 3. Mechanical Properties. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(7), 328–343. <https://doi.org/10.1002/mren.201200077>.
7. Rishina, L. A., Kissin, Y. V., Lalayan, S. S., Krashennnikov, V. G., Gusarov, S. S., Zabolotnov, A. S., ... & Bulychev, B. M. (2025). Ethylene Polymerization and Copolymerization Reactions with a Catalyst Based on the Ti (IV) Complex with a Diolate Ligand. *Polymer Science, Series B*, 67(2), 7. <https://doi.org/10.1134/S1560090425600871>.
8. Okhlopko T. A. *Tribological materials based on UHMWPE modified with nanosized oxide ceramics*. (Ph.D. dissertation). Tomsk, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. (in Russ.).



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 544.773:614.7

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26114

Биоцидные комплексы хлорофилла с полисахаридами

*А. В. Лобанов¹✉, А. О. Поздеев¹, Е. В. Китушина^{1,2}, П. А. Миков¹,
А. В. Стрючкова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 06.04.2026 г.; после доработки: 29.05.2026 г.; принята в печать: 03.06.2026 г.

Аннотация – В настоящей статье показана возможность образования комплексов хлорофилла с карбоксиметилцеллюлозой, хитозаном, альгинатом натрия, пектином, декстраном и инулином. Получены данные о составе и устойчивости полимерных комплексов. Комплексы хлорофилла с полисахаридами проявляют биоцидные свойства в отношении клеток золотистого стафилококка.

Ключевые слова: хлорофилл, полисахариды, биоцидные свойства.

Materials with new functional properties

UDC 544.773:614.7

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26114

Biocidal complexes of chlorophyll with polysaccharides

*Anton V. Lobanov¹✉, Anton O. Pozdeev¹, Ekaterina V. Kitushina^{1,2}, Petr A. Mikov¹
and Anastasiya V. Stryuchkova¹*

¹Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: April 6, 2026; Revised: May 29, 2026; Accepted: June 3, 2026

Abstract – This article provides an possibility of forming complexes of chlorophyll with carboxymethylcellulose, chitosan, sodium alginate, pectin, dextran, and inulin was studied. Data on the composition and stability of the polymer complexes were obtained. Complexes of chlorophyll with polysaccharides exhibit biocidal properties against *Staphylococcus aureus* cells.

Keywords: chlorophyll, polysaccharides, biocidal properties.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых вопросов в области биологической безопасности продолжает оставаться разработка антибактериальных препаратов ввиду того, что многие патогенные микроорганизмы способны вырабатывать устойчивость к антибиотиками и антисептическим средствам и в целом являются довольно устойчивыми к агрессивным воздействиям [1–4]. Так, золотистый стафилококк *S. aureus* выживает под прямыми солнечными лучами, может выдерживать температуру до 100°C, не погибает при обработке этиловым спиртом и пероксидом водорода. В то же время, действенным, например, в лечении стафилококковых кожных инфекций является обработка очагов поражения спиртовыми растворами красителей, таких как бриллиантовый зеленый.

В настоящее время активно происходит поиск эффективных антибактериальных средств с позиций «зеленой химии». Преимуществами данного подхода является использование возобновляемого природного сырья, проведение синтезов веществ в водных средах, существенное снижение загрязнения окружающей среды отходами ксенобиотиков. В этой связи вызывает интерес исследование возможности использования природного пигмента хлорофилла (Хл) с целью создания биоцидных препаратов. Ранее было показано, что Хл проявляет противомикробное и фунгицидное действие [5–8]. Однако серьезным обстоятельством, сдерживающим разработку средств на основе Хл, является его нерастворимость в воде. Таким образом, возникает необходимость использования вспомогательных средств, с которыми Хл мог бы образовывать комплексы, растворимые в воде. В качестве таких биосовместимых вспомогательных соединений могут быть рассмотрены водорастворимые углеводные полимеры.

Целью данной работы было получение комплексов Хл с рядом полисахаридов в водной среде, определение их устойчивости и первичная оценка их биоцидной активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорофилл *a*, выделенный из листьев крапивы по методике, сочетающей процессы экстракции и хроматографии [9] с предварительной обработкой экстракционной массы ультразвуком с частотой 20 кГц в гомогенизаторе Sonicator Q55 мощностью 55 Вт. В качестве водорастворимых полимеров для комплексообразования Хл в воде были взяты карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) с м.в. 30000 г/моль, хитозан (ХН) со степенью деацетилирования 90% с м.в. 50000 г/моль, альгинат натрия (АН) с м.в. 40000 г/моль, пектин (ПН) с м.в. 30000 г/моль, декстран (ДН) с м.в. 40000 г/моль, инулин (ИН) с м.в. 6000 г/моль, предоставленные сотрудниками Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА. Структурные формулы Хл и полисахаридов приведены на рис. 1 и 2. Для получения водных растворов полимеров использовали дистиллированную воду. Исходные растворы хитозана с концентрацией готовили растворением навески ХН в воде при рН 3 за счет добавления соляной кислоты с 0,1 моль/л при постоянном перемешивании. После растворения ХН к раствору добавляли гидроксид

натрия с 0,1 моль/л до pH 6,5. Полученный раствор ХН очищали диализом от растворенного хлорида натрия.

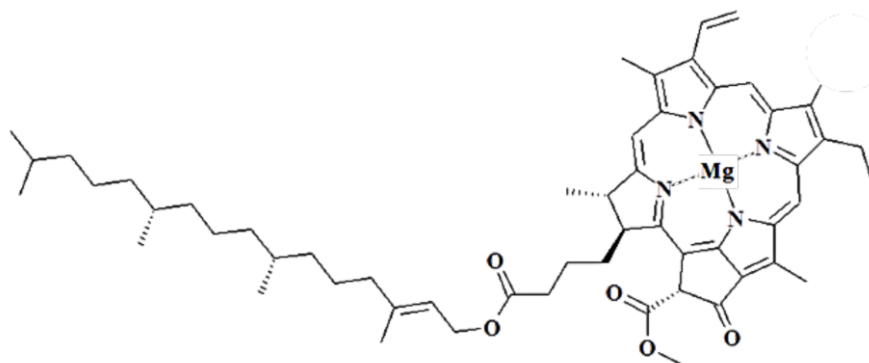


Рис. 1. Структурная формула хлорофилла.

Fig. 1. Chemical structure of chlorophyll.

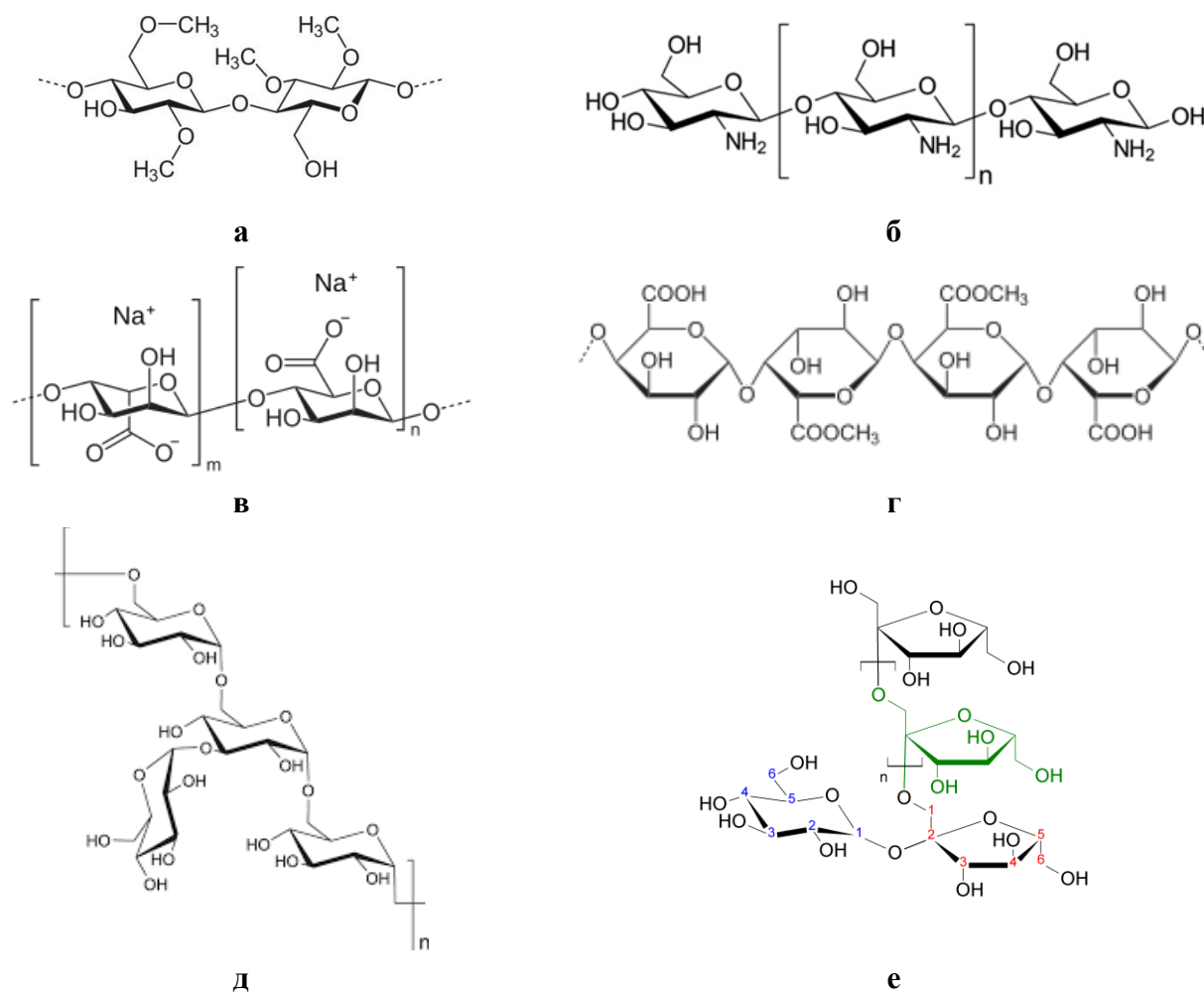


Рис. 2. Структурные формулы карбоксиметилцеллюлозы (а), хитозана (б), альгината натрия (в), пектина (г), декстрана (д), инулина (е).

Fig. 2. Chemical structure of polysaccharides carboxymethylcellulose (a), chitosan (b), sodium alginate (v), pectin (z), dextran (d), inulin (e).

Процесс комплексообразования проводили в стеклянной спектрофотометрической кювете толщиной 1 см, в которую помещали 2 мл водного раствора полимера, концентрацию которого варьировали от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л. В раствор полимера добавляли 20 мкл раствора Хл в ДМФА до конечной концентрации 10^{-5} моль/л. После смешения компонентов проводили перемешивание в течение 1 мин и затем осуществляли выдерживание в течение 30 мин. Электронные спектры поглощения Хл в комплексах с полисахаридами регистрировали на приборе TU-1901 (Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd.) в диапазоне от 320 до 850 нм. Эксперимент повторяли четырежды, относительная погрешность измерения оптической плотности не превышала 1%.

Для определения устойчивости Хл-полимерных комплексов был использован графический метод Бенези-Хильдебранда [10], в котором используется уравнение, связывающее оптическое поглощение пигмента и концентрацию комплексообразователя (в данном случае полимера):

$$\lg \frac{A_f - A_0}{A - A_0} = n \lg[C] + \lg K_B,$$

где A_0 , A_f , A – начальное, конечное и промежуточное значение оптической плотности растворов Хл с полимерами, C – концентрация полимера (моль/л), K_B – константа связывания Хл с полимером (л/моль), n – количество молекул полимера, приходящееся на одну молекулу Хл.

Для исследования биоцидных свойств комплексов Хл с полисахаридами использовали в качестве тест-культуры штамм золотистого стафилококка *S. aureus* p 209. Контрольными образцами служили растворы полисахаридов, не содержащие Хл. Культуру микроорганизмов пересевали на мясо-пептонный агар и инкубировали в течение 24 ч при температуре 37°C. Далее готовили в физиологическом растворе суспензию микроорганизмов и устанавливали концентрацию клеток по стандарту мутности 10^4 м.к./мл. Затем в стерильные чашки Петри помещали 1 мл опытного или контрольного раствора, к которому добавляли 1 мл суспензии тест-культуры и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. После этого в чашку наливали 8 мл стерильного физиологического раствора и выдерживали в течение 15 мин. Материал из чашек в количестве 100 мкл высевали на поверхность мясо-пептонного агара, разлитого предварительно в чашки Петри. Посевы инкубировали в течение 48 ч при температуре 37°C, после чего производили подсчет клеток в выросших на поверхности агара колониях жизнеспособных микроорганизмов с использованием счетчика СКМ-2 с учетом, что каждая колония – это результат размножения одной жизнеспособной клетки микроорганизма. Результат усредняли по шести независимым экспериментам, разброс значений не превышал $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полисахариды КМЦ, ХН, АН, ПН, ДН и ИН, использованные для получения водорастворимых комплексов Хл, являются биосовместимыми полимерами, которые могут быть получены из природного сырья и его отходов. Наличие полярных групп, прежде всего, гидроксильных, в структуре данных полимеров позволило сделать предположение о возможности связывания молекул Хл, имеющих кислородсодержащие группы, с макромолекулами углеводных полимеров. Образование комплексов Хл с полисахаридами подтверждается методом спектрофотометрии, показавшим наличие электронных спектров поглощения Хл в водных растворах полимеров, с учетом того факта, что сам по себе Хл в воде не растворим. С увеличением концентрации полимеров наблюдается снижение оптической плотности растворов, что показано в качестве примера на рис. 3 для случая связывания Хл макромолекулами КМЦ. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о связывании молекул Хл с полимерными цепями полисахаридов.

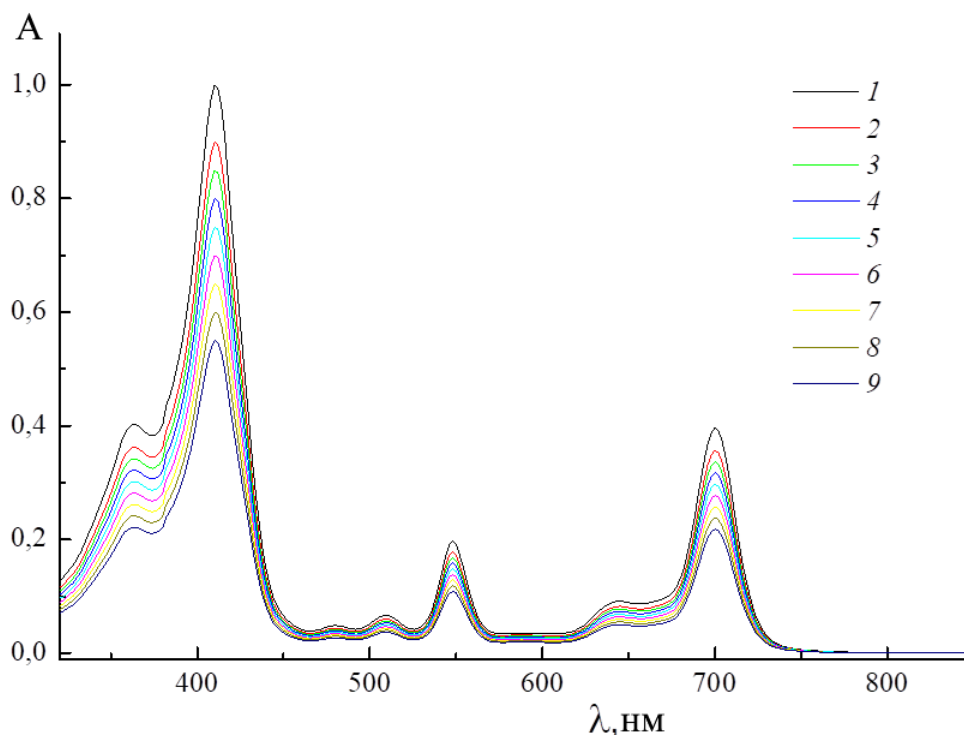


Рис. 3. Электронные спектры поглощения Хл $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в комплексе с КМЦ в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (9) в воде.

Fig. 3. Electronic absorption spectra of Chl $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in complex with CMC at concentrations of $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8), $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (9) in water.

Зависимости оптического поглощения Хл от концентрации полисахаридов, построенные в координатах Бенези-Хильдебранда (рис. 4), позволили провести сравнительный анализ устойчивости полимерных комплексов Хл и сделать предположения о составе комплексов. Величины КВ и

параметра $N=1/n$, показывающего число молекул Хл в расчете на одну макромолекулу полимера, представлены в табл. 1.

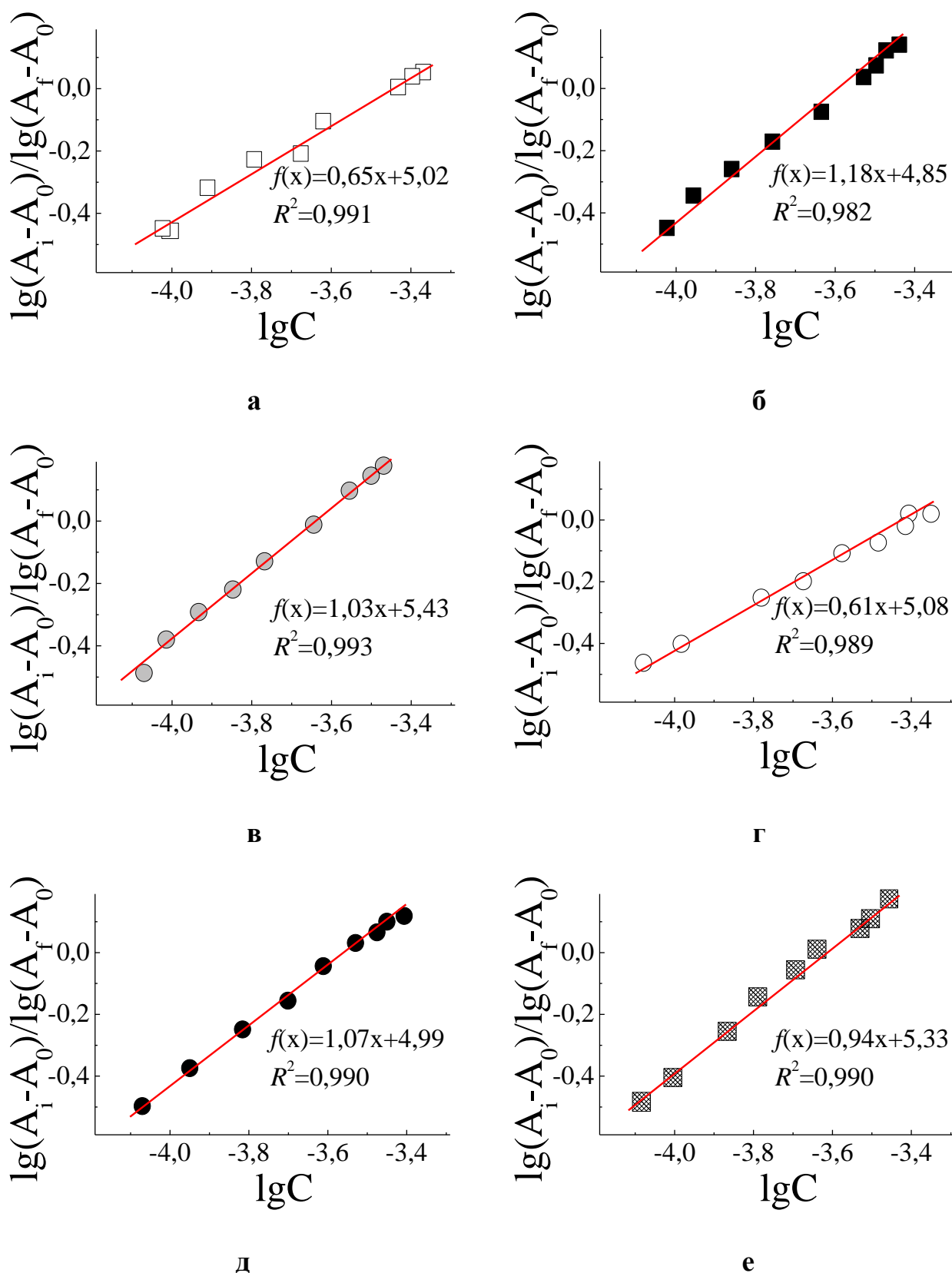


Рис. 4. Зависимость Бенези-Хильдебранда для комплексообразования Хл с КМЦ (а), ХН (б), АН (в), ПН (г), ДН (д) и ИН (е) в воде.

Fig. 4. Benesi-Hildebrand dependence for the complexation of Chl with CMC (a), CN (б), AS (в), PN (г), DN (д) and IN (е) in water.

В случаях связывания Хл с полисахаридами ХН, АН, ДН и ИН, как видно из данных, представленных в табл. 1, образуются преимущественно комплексы состава 1:1, тогда как в комплексах Хл с КМЦ и ПН согласно расчетам на одну полисахаридную макромолекулу в среднем приходится две молекулы Хл. Возможно, наблюдающееся различие в составе комплексов объясняется наличием в структуре КМЦ метоксильных групп, а в случае с ПН – этерифицированных метанолом карбоксильных групп, являющихся относительно менее полярными по сравнению соответственно с гидроксильными и карбоксильными группами, что, по-видимому, создает особые условия для формирования комплексов с Хл с более сложным стехиметрическим составом. Поскольку метод Бенези-Хильдебранда корректен только для систем, в которых образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1, значение константы связывания для комплексов Хл с КМЦ и ПН достоверно определить невозможно.

Таблица 1. Параметры состава и устойчивости комплексов Хл с полисахаридами

Table 1. Parameters of the composition and stability of Chl complexes with polysaccharides

Полимер Параметр	КМЦ	ХН	АН	ПН	ДН	ИН
<i>N</i>	2	1	1	2	1	1
<i>K_B</i>	–	$7,08 \cdot 10^4$	$2,69 \cdot 10^5$	–	$9,77 \cdot 10^4$	$2,14 \cdot 10^5$

Величина константы связывания, находящаяся для полимерных комплексов на уровне 10^5 л/моль, позволяет делать вывод об образовании довольно прочных комплексов. Наибольшее рассчитанное значение $K_B = 2,69 \cdot 10^5$ л/моль было получено для комплексов Хл с альгинатом, что по одной из причин может быть связано с присутствием в структуре макромолекул заместителей с отрицательно заряженными карбоксильными группами, образующими более прочные связи с центральным ионом магния в молекуле Хл. В целом, в качестве причин, обуславливающих связывание хлорофилла с макромолекулами, можно предположить проявление сил слабого (нековалентного) взаимодействия, таких как водородные связи, ионные, диполь-дипольные, ион-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, в которых могут участвовать кислородсодержащие фрагменты полимерных цепей (например, гидроксильные группы), карбоксильные группы хлорофилла, координационные вакансии катиона магния. Вариант образования водородной связи между оксогруппой Хл и гидроксилом ПН схематично представлен на рис. 5. Кроме того, во-видимому, проявляются и гидрофобные взаимодействия между ароматическим остовом молекулы хлорофилла, его фитольным заместителем и углеводородными цепями полисахаридов.

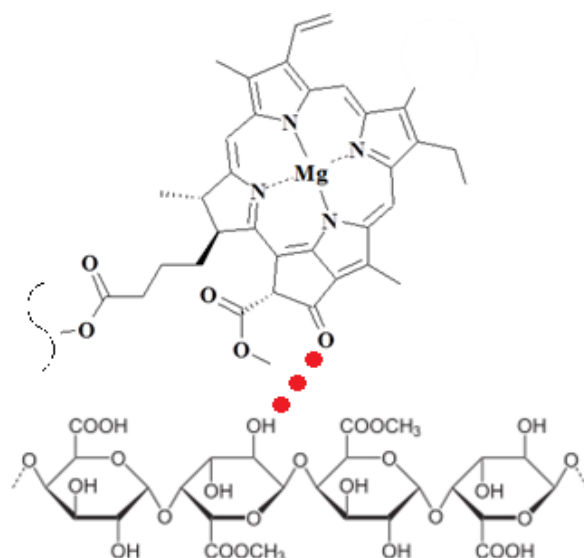


Рис. 5. Схематичное представление образования водородной связи между оксогруппой Хл и гидроксилом ПН.

Fig. 5. Schematic representation of the formation of a hydrogen bond between the oxo-group of Chl and the hydroxyl group of PN.

Оценка эффективности биоцидного действия комплексов Хл с полисахаридами проводилась на клетках золотистого стафилококка, выбранного в качестве тестового патогенного микроорганизма. Данные грамположительные бактерии при повреждениях кожи способны проникать вглубь организма и вызывать клинически выраженные заболевания. Ранее была показана биоцидная активность в отношении *S. aureus* для комплексов Хл с синтетическим полимером поливинилпирролидоном [6]. Результаты биологических испытаний комплексов Хл с природными полисахаридами с концентрацией компонентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние Хл в составе полисахаридных комплексов на жизнеспособность клеток *S. aureus*

Table 2. The effect of Chl in the composition of polysaccharide complexes on the viability of *S. aureus* cells

Полисахарид	Количество жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ/мл)		
	исходная тест-культура	опытный образец	контрольный образец
КМЦ	$2,1 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$
ХН	$1,8 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^3$
АН	$2,2 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$
ПН	$2,0 \cdot 10^4$	$0,5 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$
ДН	$1,9 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$
ИН	$2,2 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^3$

Из представленных данных видно, что для опытных образцов количество жизнеспособных микробных клеток после экспозиции 2 ч снизилось в 20-100

раз и более, тогда как индивидуальные полисахариды в контрольных образцах снижали количество клеток не более, чем в 5 раз.

Таким образом, данные биологического теста показывают, что Хл в составе полимерных комплексов демонстрирует биоцидные свойства, проявляя как минимум бактериостатический эффект, в отношении культуры *S. aureus*. Механизм воздействия на клетки микроорганизмов, нарушающего их метаболизм, может быть схож с таковым для синтетических красителей с тем отличием, что Хл представляет собой природное соединение растительного происхождения, безопасное и легко биодеградируемое, а сам препарат является водным, а не спиртовым. Дополнительным преимуществом предложенного антисептического метода является возможность образования на кожном покрове на некоторое время защитной полимерной пленки, позволяющей Хл воздействовать на патогенные микроорганизмы пролонгированно. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования Хл-полимерных комплексов при разработке средств для лечения кожных инфекционных заболеваний, а также ран и ожогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для создания биологически активных систем с участием хлорофилла на водной основе возможно использование природных полисахаридов, таких как карбоксиметилцеллюлоза, хитозан, альгинат натрия, пектин, декстран и инулин, с которыми хлорофилл образует устойчивые комплексы. В составе полимерных комплексов в водной среде хлорофилл проявляет биоцидные свойства в отношении золотистого стафилококка. Данный способ получения Хл-содержащих водных систем может быть использован для создания антисептических средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации (тема № 126031718849-6 («Междисциплинарные научно-образовательные подходы в получении биосовместимых форм природных соединений»)).

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out within the state assignment of The Ministry of Education of The Russian Federation (theme No. 126031718849-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Brown, E. D., & Wright, G. D. (2016). Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 529(7586), 336–343. <https://doi.org/10.1038/nature17042>.

2. Rutala, W. A., & Weber, D. J. (2004). Disinfection and sterilization in health care facilities: what clinicians need to know. *Clinical Infectious Diseases*, 39(5), 702–709. <https://doi.org/10.1086/423182>.
3. Blondeau, J. M., Shebelski, S. D., & Hesje, C. K. (2015). Killing of *Streptococcus pneumoniae* by azithromycin, clarithromycin, erythromycin, telithromycin and gemifloxacin using drug minimum inhibitory concentrations and mutant prevention concentrations. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 45(6), 594–599. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2014.12.034>.
4. Schreiter, R., Krätzschar, A., & Freick, M. (2022). Effect of pullet quality on the occurrence of plumage damage, skin injuries and mortality during the laying period in commercial laying hen farms. *Europ. Poult. Sci.*, 86, 1–13. <https://doi.org/10.1399/eps.2022.361>.
5. Safna, M. I., Visakh, U. V., & Gangadharan, A. (2020). Biological activity of hexane extract of *Hemigraphis colorata*, an indigenous wound healing plant. *Materials Today: Proceedings*, 25(2), 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.461>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Lobanov, A. V., Shcherbakova, G. Sh., & Chesnokova, I. P. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll polymeric form against test cultures *S. aureus* and *E. coli*. *BIO Web of Conferences*, 83, 02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20248302001>.
7. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Romanov, R. R., Merzlikin, V. A., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Chesnokova, I. P., Lobanov, A. V., & Olkhov, A. A. (2024). Electrospinning of poly-3-hydroxybutyrate fibers loaded with chlorophyll for antibacterial purposes. *Polymers*, 16(22), 3221. <https://doi.org/10.3390/polym16223221>.
8. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Obydennyi, S. I., Merzlikin, V. A., Karpova, S. G., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Shuteeva, E. N., Kuvshinchikov, N. N., Popov, N. I., Lobanov, A. V., Abramov, I. A., Sergeev, A. P., Zagaynova, A. V., & Olkhov, A. A. (2025). Antimicrobial evaluation of chlorophyll-containing nettle extract both in free form and incorporated into poly-3-hydroxybutyrate. *Polymers*, 17(18), 2507. <https://doi.org/10.3390/polym17182507>.
9. Лобанов, А. В., Клименко, И. В., Неврова, О. В., Журавлева, Т. С. (2014). Влияние биогенных фотохромных акцепторов электрона на флуоресценцию хлорофилла. *Ж. физ. химии*, 88(5), 876–881.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.

References:

1. Brown, E. D., & Wright, G. D. (2016). Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 529(7586), 336–343. <https://doi.org/10.1038/nature17042>
2. Rutala, W. A., & Weber, D. J. (2004). Disinfection and sterilization in health care facilities: what clinicians need to know. *Clinical Infectious Diseases*, 39(5), 702–709. <https://doi.org/10.1086/423182>.
3. Blondeau, J. M., Shebelski, S. D., & Hesje, C. K. (2015). Killing of *Streptococcus pneumoniae* by azithromycin, clarithromycin, erythromycin, telithromycin and gemifloxacin using drug minimum inhibitory concentrations and mutant prevention concentrations. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 45(6), 594–599. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2014.12.034>.
4. Schreiter, R., Krätzschar, A., & Freick, M. (2022). Effect of pullet quality on the occurrence of plumage damage, skin injuries and mortality during the laying period in commercial laying hen farms. *Europ. Poult. Sci.*, 86, 1–13. <https://doi.org/10.1399/eps.2022.361>.

5. Safna, M. I., Visakh, U. V., & Gangadharan, A. (2020). Biological activity of hexane extract of *Hemigraphis colorata*, an indigenous wound healing plant. *Materials Today: Proceedings*, 25(2), 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.461>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Lobanov, A. V., Shcherbakova, G. Sh., & Chesnokova, I. P. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll polymeric form against test cultures *S. aureus* and *E. coli*. *BIO Web of Conferences*, 83, 02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20248302001>.
7. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Romanov, R. R., Merzlikin, V. A., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Chesnokova, I. P., Lobanov, A. V., & Olkhov, A. A. (2024). Electrospinning of poly-3-hydroxybutyrate fibers loaded with chlorophyll for antibacterial purposes. *Polymers*, 16(22), 3221. <https://doi.org/10.3390/polym16223221>.
8. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Obydennyi, S. I., Merzlikin, V. A., Karpova, S. G., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Shuteeva, E. N., Kuvshinchikov, N. N., Popov, N. I., Lobanov, A. V., Abramov, I. A., Sergeev, A. P., Zagaynova, A. V., & Olkhov, A. A. (2025). Antimicrobial evaluation of chlorophyll-containing nettle extract both in free form and incorporated into poly-3-hydroxybutyrate. *Polymers*, 17(18), 2507. <https://doi.org/10.3390/polym17182507>.
9. Lobanov, A. V., Klimenko, I. V., Nevrova, O. V., & Zhuravleva, T. S. (2014). Effect of biogenic photochromic electron acceptors on chlorophyll fluorescence. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(5), 875–880.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 544.773:614.7

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26115

Солюбилизация гемина в воде с помощью водорастворимых полимеров

А. В. Лобанов¹✉, Е. В. Китущина^{1,2}, А. В. Стрючкова¹, А. О. Поздеев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 06.04.2026 г.; после доработки: 29.05.2026 г.; принята в печать: 03.06.2026 г.

Аннотация – В настоящей статье исследована солюбилизация гемина в воде полимерами полиэтиленимином, полиаллиламином, поливинилпирролидоном, хлоридом полидиметилдиаллиламмония, полиэтиленгликолем, поливиниловым спиртом с образованием устойчивых комплексов. Гемин-полимерные пленки обладают антибактериальной активностью в отношении кишечной палочки.

Ключевые слова: гемин, полимеры, солюбилизация.

Materials with new functional properties

UDC 544.773:614.7

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26115

Solubilization of hemin in water using water-soluble polymers

Anton V. Lobanov¹✉, Ekaterina V. Kitushina^{1,2}, Anastasiya V. Stryuchkova¹ and Anton O. Pozdeev¹

¹Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: April 6, 2026; Revised: May 29, 2026; Accepted: June 3, 2026

Abstract – This article provides an solubilization of hemin in water with polymers (polyethyleneimine, polyallylamine, polyvinylpyrrolidone, polydimethyldiallylammonium chloride, polyethyleneglycol, and polyvinyl alcohol) to form stable complexes. Hemin-polymer films exhibit antibacterial activity against *E. coli*.

Keywords: hemin, polymers, solubilization.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы санитарно-гигиенического контроля сегодня продолжают оставаться в фокусе внимания исследователей, что связано с необходимостью разработки, с одной стороны, химически устойчивых, а, с другой, – экологически чистых антисептических препаратов. К немаловажным факторам относится и себестоимость компонентов таких средств. Одним из решений в данной исследовательской области, позволяющее учесть перечисленные факторы и достичь их оптимального соотношения, является создание антисептиков на основе доступных биологически активных веществ.

Известна антибактериальная активность природного комплексного соединения железа – гемина [1, 2]. Гемин является комплексом Fe(III) с протопорфирином IX (FeC₁PP), который может быть выделен из крови сельскохозяйственных животных, зачастую являющейся отходом мясоперерабатывающей промышленности. Гемин, как комплекс металла переменной валентности, является эффективным катализатором образования активных форм кислорода в воде, таких как гидроксильный ([•]OH) и пероксидный радикалы (HO₂[•]), супероксид-анион радикал (O₂^{•-}), пероксид водорода (H₂O₂), что обуславливает его антибактериальное действие в отношении патогенных микроорганизмов [3–5].

Механизм каталитической активности FeC₁PP довольно хорошо изучен и в настоящее время наибольший интерес представляет разработка многокомпонентных систем, включающих FeC₁PP, обеспечивающих его пролонгированное действие. Одним из направлений является получение полимерных композитов на основе FeC₁PP [6–8]. Перспектива использования подобных материалов обусловлена широким спектром возможностей их применения, от антисептических покрытий рабочей поверхности медицинских инструментов до бактерицидных пластырей и повязок. При этом в случае водорастворимых полимеров возможно получение как жидких водных эмульсий FeC₁PP, так его полимерных пленок на различных поверхностях.

Целью настоящей работы было получение комплексов FeC₁PP с водорастворимыми полимерами, определение стабильности этих комплексов и их антибактериальных свойств в форме пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гемин, выделенный из свиной крови по известной методике [9]. Начальной стадией перед процедурой выделения была обработка крови в роторно-пульсационном аппарате, благодаря чему происходит более эффективное (в ~1,5 раза) образование кровяных сгустков, которые далее разделяются на фибрин и эритроциты. В качестве водорастворимых полимеров для солюбилизации FeC₁PP в воде были взяты полиэтиленимин (ПЭИ) с м.в. 25000 г/моль, полиаллиламин (ПАА) с м.в. 15000 г/моль, поливинилпирролидон (ПВП) с м.в. 25000 г/моль, хлорид полидиметилдиаллиламмония (ПДДА) с м.в. 40000 г/моль, полиэтиленгликоль (ПЭГ) с м.в. 15000 г/моль, поливиниловый спирт (ПВС) с м.в. 20000 г/моль, предоставленные сотрудниками лаборатории

физико-химии композиций синтетических и природных полимеров ИБХФ РАН. Структурные формулы соединений приведены на рис. 1 и 2.

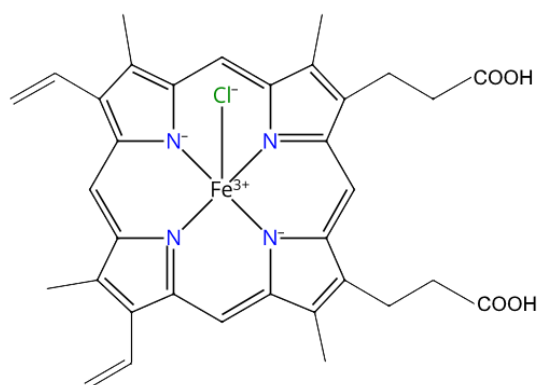


Рис. 1. Структурная формула гемина.

Fig. 1. Chemical structure of hemin.

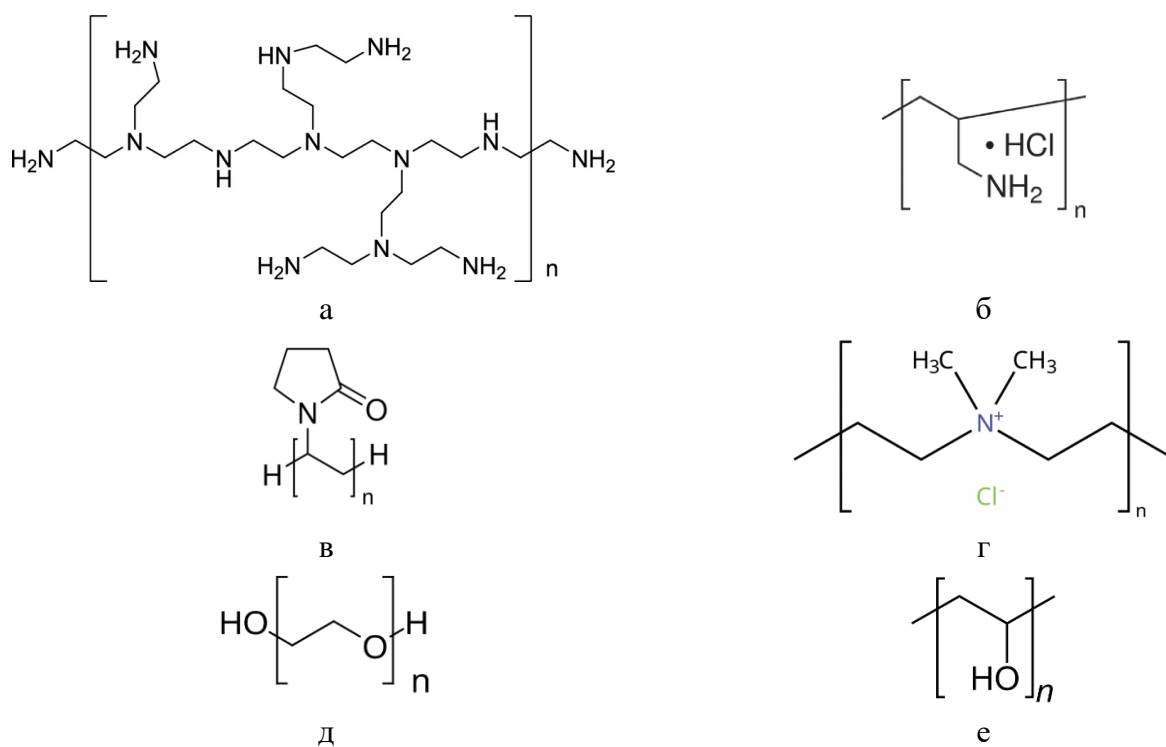


Рис. 2. Структурные формулы полиэтиленимина (а), полиаллиламина (б), поливинилпирролидона (в), хлорида полидиметилдиаллиламмония (г), полиэтиленгликоля (д), поливинилового спирта (е).

Fig. 2. Chemical structure of polyethyleneimine (a), polyallylamine (b), polyvinylpyrrolidone (c), polydimethyldiallylammonium chloride (d), polyethyleneglycol (e), polyvinyl alcohol (e).

Солубилизацию FeCIPР в водных растворах полимеров проводили в стеклянной кювете для спектрофотометра с длиной оптического пути 1 см. В кювету наливали 2 мл раствора одного из полимеров с концентрацией от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л, в который затем вносили 20 мкл раствора FeCIPР в ДМФА с концентрацией 10^{-3} моль/л. Электронные спектры FeCIPР в растворах полимеров записывали на спектрофотометре ПЭ5400УФ (Экротех, Россия) на

в интервале длин волн 340-660 нм. Проводили пять независимых измерений. Относительная погрешность определения величины оптической плотности не превышала 1%.

Исследования антибактериальных свойств FeClPP в полимерных пленках проводили на тест-культуре кишечной палочки *E. coli* 1257. Контролем служили образцы пленок чистых полимеров. Культуру микроорганизмов пересекали на мясо-пептонный агар и инкубировали в течение 18 ч при 37°C. Затем готовили в физиологическом растворе суспензию клеток *E. coli* и подсчитывали количество микробных клеток по стандарту мутности 10⁴ м.к./мл. В стерильные чашки Петри наливали 5 мл раствора полимера с FeClPP (или 5 мл раствора чистого полимера в контроле), давали высохнуть при температуре 60°C до образования пленки толщиной 20-30 мкм. Далее по поверхности пленки распределяли 1 мл суспензии клеток *E. coli* и выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего в чашку наливали 9 мл стерильного физиологического раствора и выдерживали в течение 30 мин для элюирования клеток тест-культуры с полимерной пленки. Материал из чашек объемом 100 мкл высевали на поверхность мясо-пептонного агара, разлитого в чашки Петри. Посевы инкубировали в течение 48 ч при 37°C и далее проводили подсчет количества жизнеспособных клеток бактерий. Результат усредняли по пяти опытам, разброс результатов подсчета количества клеток не превышал ±10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гемин ограниченно растворяется в воде, причем только в щелочных средах, благодаря диссоциации двух карбоксильных групп на пропионовокислых остатках молекулы порфиринового лиганда. Одним из способов солюбилизации FeClPP в водных системах с нейтральной реакцией среды является использование подходов супрамолекулярной химии, например, за счет образования комплексов с водорастворимыми полимерами.

Полимеры ПЭИ, ПАА, ПВП, ПДДА, ПЭГ и ПВС растворимы в воде и могут быть использованы для солюбилизации биологически активных соединений для дальнейшего использования их в составе эмульсий, а после концентрирования или высыхания – в форме гидрогелей или пленок соответственно. Молекулы FeClPP и перечисленных полимеров, судя по их структуре (рис. 1 и 2) могут связываться за счет гидрофобных, координационных, диполь-дипольных взаимодействий, а также путем образования водородных связей.

Как показывает анализ методом спектрофотометрии, в растворах ПЭИ, ПАА, ПВП, ПДДА, ПЭГ, ПВС при добавлении к ним FeClPP в электронных спектрах поглощения наблюдаются полосы, характерные для FeClPP (интенсивная полоса Core и Q-полосы малой интенсивности), что говорит о связывании молекул FeClPP с полимерными цепями (рис. 3). Как видно из спектров, приведенных на рисунке 3, в зависимости от химической природы полимера вид спектра несколько трансформируется. Для растворов с одной и той же концентрацией FeClPP (1·10⁻⁵ моль/л) оптическая плотность,

отражающая величину коэффициента молярной экстинкции, изменяется до 1,4 раза, в то время как положение полосы Соре меняется в пределах 5 нм. Форма спектра для FeClPP в комплексе с ПДДА практически идентична таковой для раствора FeClPP в ДМСО, тогда как в случае комплексов с другими полимерами наблюдается уширение полос поглощения FeClPP, что, возможно, объясняется снижением молекулярной подвижности хромофоров в связанном состоянии. При этом дополнительных полос в спектрах не обнаруживается, что позволяет исключить образование агрегатов Н- или J-типа в сложных системах.

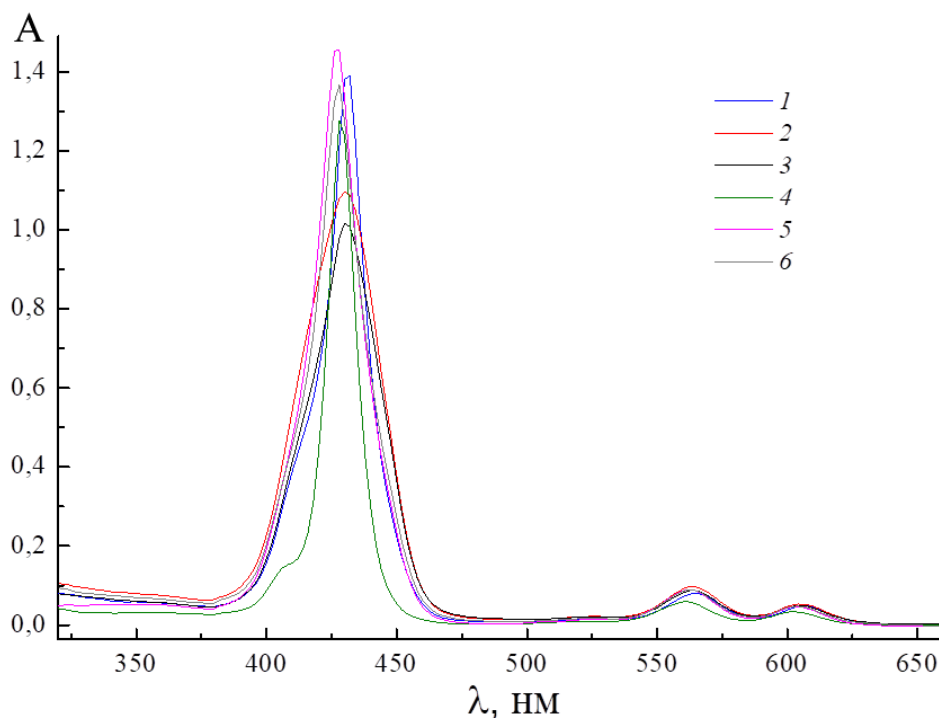


Рис. 3. Электронные спектры поглощения FeClPP с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в комплексах с ПЭИ (1), ПАА (2), ПВП (3), ПДДА (4), ПЭГ (5), ПВС (6) в воде.

Fig. 3. Electronic absorption spectra of FeClPP at concentration $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in complexes with PEI (1), PAA (2), PVP (3), PDDA (4), PEG (5), PVA (6) in water.

В качестве причин, обуславливающих связывание FeClPP с макромолекулами, можно предположить проявление сил слабого (нековалентного) взаимодействия, таких как водородные связи, ионные, диполь-дипольные, ион-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, в которых могут участвовать кислород- и азотсодержащие фрагменты полимерных цепей, карбоксильные группы гемина, координационные вакансии катиона железа(III). Кроме того, очевидно, проявляются и гидрофобные взаимодействия между ароматическим остовом молекулы FeClPP и углеводородными цепями полимеров.

С увеличением концентрации полимера в воде во всех случаях отмечалось снижение интенсивности полос в спектре, как показано на примере образования комплекса FeClPP с ПВП (рис. 4). Наблюдаемый эффект свидетельствует об эффективном связывании молекул FeClPP с полимерными цепями и в то же время исключает агрегацию FeClPP, поскольку появление

характерных полос агрегатов в процессе комплексообразования в спектрах не наблюдается.

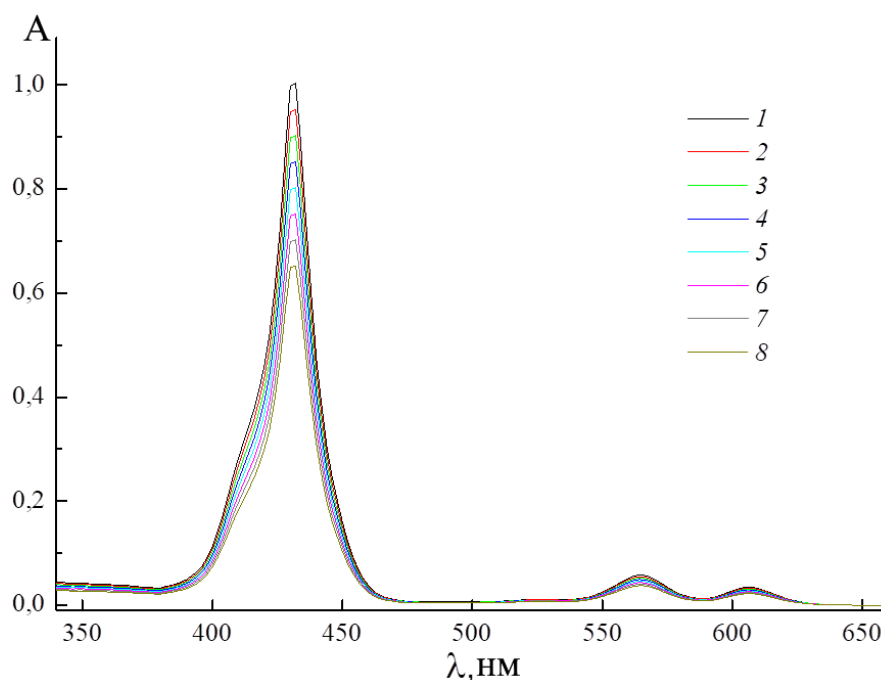


Рис. 4. Электронные спектры поглощения FeClPP с концентрацией $9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л в комплексе с ПВП в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8) моль/л (9).

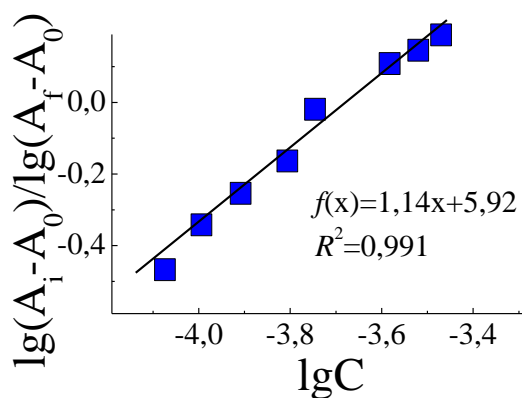
Fig. 4. Electronic absorption spectra of FeClPP at concentration $9.9 \cdot 10^{-6}$ mol/l in complex with PVP at concentrations of $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8) mol/l (9).

Процесс связывания FeClPP макромолекулами полимеров был исследован методом, сочетающим закон Бугера-Ламберта-Бера и закон действующих масс в графической интерпретации в координатах Бенези-Хильдебранда [10] по соответствующему уравнению:

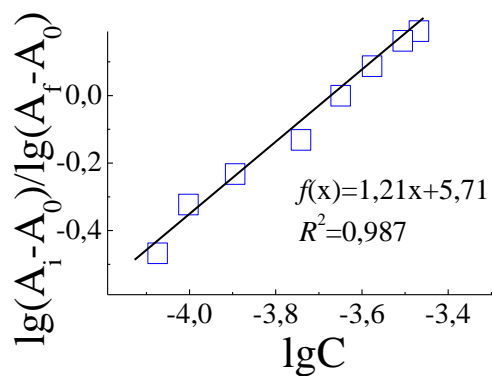
$$\lg \frac{A_f - A_0}{A - A_0} = n \lg[C] + \lg K_B,$$

где A_0 , A_f , A – начальное, конечное и промежуточное значение оптической плотности растворов FeClPP в присутствии полимеров, C – концентрация того или иного полимера (моль/л), K_B – константа связывания FeClPP с полимером (л/моль), n – количество молекул полимера, приходящееся на одну молекулу FeClPP.

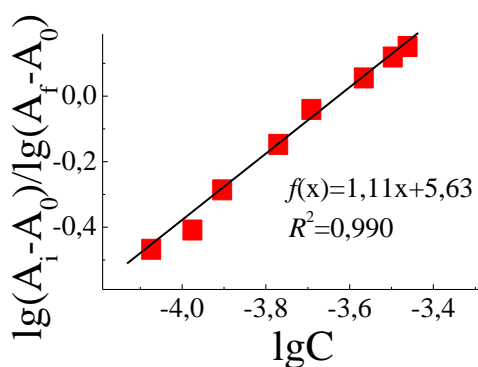
Зависимости Бенези-Хильдебранда представляются прямыми (рис. 5), описываемые функцией $f(x)=ax+b$, где $a=n$, а $b=\lg K_B$. Как видно из данных, представленных на рис. 5, для всех полимерных систем параметр n оказался по величине близким к 1, что позволяет говорить об образовании комплексов FeClPP с полимерными макромолекулами преимущественно состава 1:1.



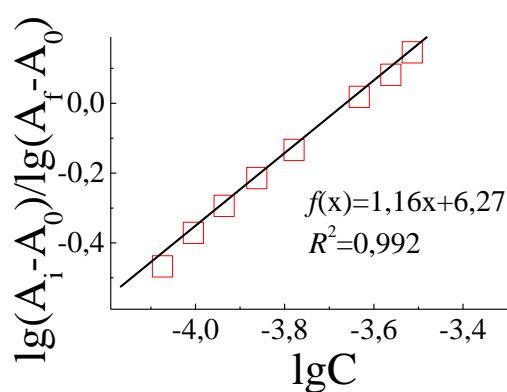
а



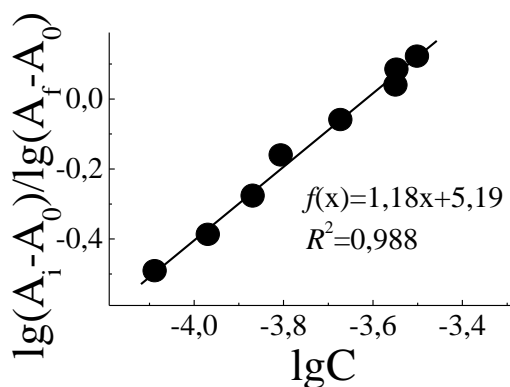
б



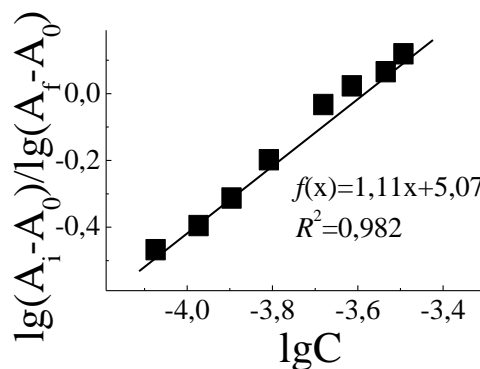
в



г



д



е

Рис. 5. Зависимость Бенези-Хильдебранда для процесса солюбилизации FeClPP в растворах ПЭИ (а), ПАА (б), ПВП (в), ПДДА (г), ПЭГ (д), ПВС (е).

Fig. 5. Benesi-Hildebrand dependence for the complexation of FeClPP with PEI (a), PAA (б), PVP (в), PDDA (г), PEG (д), PVA (е).

Величина K_B для различных полимеров представлена в табл. 1.

Таблица 1. Параметры состава и устойчивости комплексов FeClPP с полимерами

Table 1. Parameters of the composition and stability of FeClPP complexes with polymers

Полимер	ПЭИ	ПАА	ПВП	ПДДА	ПЭГ	ПВС
K_B	$8,3 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$

Как видно из вычисленных значений K_B , комплексы FeClPP с ПЭИ, ПАА и ПВП, имеющими азотсодержащие группы несколько более прочные ($K_B=(4-8) \cdot 10^5$ л/моль), чем комплексы FeClPP с ПЭГ и ПВС, у которых имеются только кислородсодержащие группы ($K_B \leq 1,5 \cdot 10^5$ л/моль). Наиболее прочными оказались комплексы FeClPP с ПДДА, для которых значение K_B составило $1,9 \cdot 10^6$ л/моль. Вероятной причиной наблюдаемой особенности, как можно предполагать, является присутствие положительно заряженных фрагментов в связи с наличием в структуре макромолекул ПДДА кватернизованных атомов азота, с которыми, возможно, связываются карбоксильные группы FeClPP.

Для исследования антибактериальной активности FeClPP в составе полимерных комплексов были получены пленки из растворов, действие которых было протестировано в отношении клеток кишечной палочки. Ранее было подтверждено антисептическое действие порфириновых комплексов железа(III) в составе волокнистого материала из полигидроксibuтирата [11]. Хорошо известно, что *E. coli* является одним из наиболее распространенных возбудителей острых инфекционных заболеваний при нарушении санитарно-гигиенических условий в быту, на предприятиях пищевой промышленности, при медицинских манипуляциях. Результаты биологического тестирования комплексов FeClPP с различными полимерами были получены для пленок, высушенных из растворов с концентрацией обоих компонентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из представленных данных (табл. 2) видно, что для пленок в опытных образцах количество жизнеспособных клеток *E. coli* после контакта с FeClPP-полимерной пленкой снизилось в 100 раз и более в случаях использования полимеров ПЭИ, ПАА, ПВП и ПДДА, тогда как для FeClPP с ПЭГ и ПВС эффект был на порядок ниже. Интересно отметить довольно высокую антибактериальную активность собственно матрицы ПДДА, что видно из данных, полученных для контрольных пленок из чистых полимеров.

Таблица 2. Действие FeClPP в составе полимерных комплексов на жизнеспособность клеток *E. coli*

Table 2. The effect of FeClPP in the composition of polymer complexes on the viability of *E. coli* cells

Полимер	Количество жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ/мл)		
	исходная тест-культура	опытный образец	контрольный образец
ПЭИ	$2,0 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^3$
ПАА	$2,0 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3$
ПВП	$2,0 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^3$
ПДДА	$2,0 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
ПЭГ	$2,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^3$
ПВС	$2,1 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^3$

Результаты оценки антибактериальных свойств полимерных комплексов FeClPP показывают, что данные материалы в пленочной форме проявляют

способность подавлять штаммы кишечной палочки и, кроме того, действуют как покрытия, не позволяющие клеткам кишечной палочки прикрепляться к поверхностям и образовывать биопленки. Следовательно, данные композитные полимерные материалы уничтожают бактерии и предотвращают их размножение при контакте, обеспечивая длительную защиту. Несмотря на то, что сама по себе полимерная матрица также проявляет определенную антибактериальную активность, например, поликатионные полимеры могут снижать количество микроорганизмов на порядок, добавление гемина позволяет достичь более эффективного воздействия. При направленном подборе полимера композиты, содержащие гемин, могут быть использованы в качестве защитных покрытий на хирургических инструментах, поверхностях в больницах, дверных ручках, в системах вентиляции, на стенах, а также при создании антисептических средств, материалов типа «искусственная кожа», пластырей, медицинских повязок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе доступного биологически активного соединения гемина с использованием солюбилизующих водорастворимых полимеров могут быть получены водные эмульсии, состоящие из устойчивых гемин-полимерных комплексов. Пленки, образующиеся при нанесении полимерных систем на поверхности с последующим высушиванием, проявляют антибактериальное действие, что в целом показывает перспективность данного подхода при разработке новых антисептических материалов и средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации (тема № 126031718849-6 («Междисциплинарные научно-образовательные подходы в получении биосовместимых форм природных соединений»)).

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out within the state assignment of The Ministry of Education of The Russian Federation (theme No. 126031718849-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Huang, M., Wang, Zh., Yao, L., Zhang, L., Gou, X., Mo, H., Li, H., Hu, L., & Zhou, X. (2023). Ferric chloride induces ferroptosis in *Pseudomonas aeruginosa* and heals wound infection in a mouse model. *Intern J. Antimicrob. Agents*, 61(5), 106794. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2023.106794>.

2. Tyubaeva, P., Varyan, I., Lobanov, A., Olkhov, A., & Popov, A. (2021). Effect of the hemin molecular complexes on the structure and properties of the composite electrospun materials based on poly(3-hydroxybutyrate). *Polymers*, 13(22), 4024. <https://doi.org/10.3390/polym13224024>.
3. Kim, H., Yin, K., Falcon, D.M., & Xue, X. (2019). The interaction of Hemin and Sestrin2 modulates oxidative stress and colon tumor growth. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 374, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2019.04.025>.
4. Tovmasyan, A., Batinic-Haberle, I., & Benov, L. (2020). Antibacterial activity of synthetic cationic iron porphyrins. *Antioxidants*, 9(10), 972. <https://doi.org/10.3390/antiox9100972>.
5. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Alieva, Z. E., Shcherbakova, G. Sh., Kitushina, E. V., Ovcharenko, E. N., Gololobova, E. G., Klimenko, I. V., Lobanov, A. V., & Melnikov, M. Ya. (2024). Antibacterial *in vitro* study of Fe^{III}Cl-tetraphenylporphyrin incorporated into poly-N-vinylpyrrolidone polymeric matrix. *Macroheterocycles*, 17(1), 16–21. <https://doi.org/10.6060/mhc235345g>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Alieva, Z. E., Stepanova, S. P., Shcherbakova, G. Sh., Kitushina, E. V., Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Olkhov, A. A., Popov, A. A., Klimenko, I. V., & Lobanov, A. V. (2023). Inhibitory effect of hemin-poly(3-hydroxybutyrate) system on *E. coli* and *S. aureus* growth. *Macroheterocycles*, 16(4), 261–265. <https://doi.org/10.6060/mhc235386g>.
7. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Konyashkina, A. V., Chesnokova, I. P., Plaksina, L. F., & Lobanov, A. V. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll and hemin polymeric forms against *S. aureus* and *E. coli*. *Macroheterocycles*, 17(4), 275–284. <https://doi.org/10.6060/mhc245786g>.
8. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Chesnokova, I. P., Plaksina, L. F., Lobanov, A. V., & Shcherbakova, G. Sh. (2024). Antimicrobial properties of chlorophyll and hemin incorporated into the polymeric matrix of poly-N-vinylpyrrolidone. *BIO Web of Conferences*, 108, 03012. <https://doi.org/10.1051/bioconf/202410803012>.
9. Фигурнов, В. А., Фигурнова, Е. В., Силантьев, Е. А., Фигурнов, А. В. Патент №2359682 «Способ получения гемина» от 27.06.2009. Бюл. №18.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.
11. Лобанов, А. В., Ольхов, А. А., Попов, А. А. (2018). Бактерицидные свойства волоконистого материала на основе полигидроксibuтирата и металлокомплексов порфиринов. *Химическая безопасность*, 2(2), 78–84. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14104>.

References:

1. Huang, M., Wang, Zh., Yao, L., Zhang, L., Gou, X., Mo, H., Li, H., Hu, L., & Zhou, X. (2023). Ferric chloride induces ferroptosis in *Pseudomonas aeruginosa* and heals wound infection in a mouse model. *Intern J. Antimicrob. Agents*, 61(5), 106794. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2023.106794>.
2. Tyubaeva, P., Varyan, I., Lobanov, A., Olkhov, A., & Popov, A. (2021). Effect of the hemin molecular complexes on the structure and properties of the composite electrospun materials based on poly(3-hydroxybutyrate). *Polymers*, 13(22), 4024. <https://doi.org/10.3390/polym13224024>.
3. Kim, H., Yin, K., Falcon, D.M., & Xue, X. (2019). The interaction of Hemin and Sestrin2 modulates oxidative stress and colon tumor growth. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 374, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2019.04.025>

4. Tovmasyan, A., Batinic-Haberle, I., & Benov, L. (2020). Antibacterial activity of synthetic cationic iron porphyrins. *Antioxidants*, 9(10), 972. <https://doi.org/10.3390/antiox9100972>.
5. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Alieva, Z. E., Shcherbakova, G. Sh., Kitushina, E. V., Ovcharenko, E. N., Gololobova, E. G., Klimenko, I. V., Lobanov, A. V., & Melnikov, M. Ya. (2024). Antibacterial *in vitro* study of Fe^{III}Cl-tetraphenylporphyrin incorporated into poly-*N*-vinylpyrrolidone polymeric matrix. *Macroheterocycles*, 17(1), 16–21. <https://doi.org/10.6060/mhc235345g>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Alieva, Z. E., Stepanova, S. P., Shcherbakova, G. Sh., Kitushina, E. V., Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Olkhov, A. A., Popov, A. A., Klimenko, I. V., & Lobanov, A. V. (2023). Inhibitory effect of hemin-poly(3-hydroxybutyrate) system on *E. coli* and *S. aureus* growth. *Macroheterocycles*, 16(4), 261–265. <https://doi.org/10.6060/mhc235386g>.
7. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Konyashkina, A. V., Chesnokova, I. P., Plaksina, L. F., & Lobanov, A. V. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll and hemin polymeric forms against *S. aureus* and *E. coli*. *Macroheterocycles*, 17(4), 275–284. <https://doi.org/10.6060/mhc245786g>.
8. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Chesnokova, I. P., Plaksina, L. F., Lobanov, A. V., & Shcherbakova, G. Sh. (2024). Antimicrobial properties of chlorophyll and hemin incorporated into the polymeric matrix of poly-*N*-vinylpyrrolidone. *BIO Web of Conferences*, 108, 03012. <https://doi.org/10.1051/bioconf/202410803012>.
9. Figurnov, V. A., Figurnova, E. V., Silant'ev, E. A., Figurnov, A. V. Patent No. 2359682 «Method for Obtaining Hemin» dated June 27, 2009. Bulletin No. 18.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.
11. Lobanov, A. V., Ol'khov, A. A., Popov, A. A. (2018). Bactericidal properties of fibrous material based on polyhydroxybutyrate and metal porphyrin complexes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2), 78–84. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14104>.



Исследование зависимости интенсивности испарения углеводородов от давления насыщенного пара и скорости движения воздуха

А. А. Идрисова¹✉, В. В. Богач¹, В. Ю. Виноградов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: KlokovaAA@corp.knrtu.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», Казань, Россия

Поступила в редакцию: 31.03.2026 г.; после доработки: 28.04.2026 г.; принята в печать: 29.04.2026 г.

Аннотация – В статье исследована интенсивность испарения углеводородов (пентан, гексан, гептан, октан) при различных скоростях воздушного потока. Проведено сравнение экспериментальных и теоретических данных, выявившее их существенные расхождения. Установлено, что при отсутствии движения воздуха интенсивность испарения линейно зависит от давления насыщенного пара, а при его наличии возрастает влияние аэродинамического фактора. Результаты могут быть использованы для уточнения методик расчёта испарения ЛВЖ. Были выведены формулы для расчета интенсивности испарения при 0 м/с и для расчета поправочного коэффициента при скорости движения воздуха до 1 м/с.

Ключевые слова: интенсивность испарения, углеводороды, давление насыщенного пара.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Study of the dependence of hydrocarbon evaporation rate on saturated vapor pressure and airflow velocity

Arina A. Idrisova¹✉, Vitaly V. Bogach¹, and Vasily Yu. Vinogradov²

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: KlokovaAA@corp.knrtu.ru

²Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia

Received: March 31, 2026; Revised: April 28, 2026; Accepted: April 29, 2026

Abstract – The article investigates the evaporation rate of hydrocarbons (pentane, hexane, heptane, octane) at different air flow velocities. A comparison of experimental and calculated data revealed

significant discrepancies. It was found that in the absence of airflow, the evaporation rate linearly depends on the saturated vapor pressure, while the influence of aerodynamic factors increases with airflow. The results can be used to improve methods for calculating the evaporation of flammable liquids. Formulas were derived for calculating the evaporation intensity at 0 m/s and for calculating the correction factor at air velocities up to 1 m/s.

Keywords: evaporation rate, hydrocarbons, saturated vapor pressure.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире повышенное внимание уделяется вопросам загрязнения окружающей среды. Согласно требованиям законодательства, предприятия, на которых обращаются нефть и нефтепродукты, должны учитывать возможные последствия и риски от аварий, связанных с их разливами, а также разрабатывать планы мероприятий по ликвидации и локализации аварий. Один из основных факторов при прогнозировании последствий аварий является интенсивность испарения. Корректное определение массы испарившегося вещества является необходимым для оценки нанесенного ущерба при авариях с жидкими углеводородами. Как было показано ранее [1], существующие методики [2–5] не во всех случаях имеют достаточную точность при расчёте массы испарившегося вещества.

В данной статье приведен анализ экспериментальных и теоретических данных по испарению ряда углеводородов: пентан, гексан, гептан, октан. Перечисленные вещества были выбраны в целях последующей возможности анализа модельных смесей, например, бензина. Бензин представляет собой сложную многокомпонентную смесь, однако его основные эксплуатационные свойства (испаряемость, детонационная стойкость) определяются содержанием углеводородов, выкипающих в определенном температурном интервале. Указанные четыре алкана являются основными маркерами узких фракций бензина: пентановая, гексановая, гептановая и октановая фракции покрывают ключевой диапазон температур кипения товарного бензина (от 30°C до 125°C). Они позволяют смоделировать поведение как легких (пусковых), так и средних (рабочих) фракций топлива. [6].

В соответствии с [2–5] для ненагретых выше температуры окружающей среды легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) при отсутствии экспериментальных данных допускается рассчитывать интенсивность испарения по формуле:

$$W_{\text{теор}} = 10^{-6} n M^{0,5} P_{\text{Н}}, \quad (1)$$

где $P_{\text{Н}}$ – давление насыщенного пара при расчетной температуре жидкости, кПа;

M – молярная масса, г/моль;

n – коэффициент, принимаемый по ГОСТу [2] в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения; Масса испарившегося вещества определяется по формуле:

$$m = W_{\text{теор}} F T, \quad (2)$$

где $W_{\text{теор}}$ –интенсивность испарения (масса вещества, испаряющегося с единицы площади поверхности за единицу времени), кг/(м²с);

F –площадь поверхности испарения, м²;

T –время испарения, с;

При этом методиками [2–5] рекомендуется выполнение расчета массы испарения при значении $n = 1$, т.е. при скорости движения воздуха 0 м/с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента была приведена в предыдущей статье по данной теме [1].

Эксперимент проводился при различных скоростях движения воздуха, расчет теоретических значений $W_{\text{теор}}$ был проведен по методике, приведённой в ГОСТ [2]. На основе экспериментальных значений были рассчитаны значения интенсивности испарения ($W_{\text{эксп}}$) для углеводородов. На рис. 1 приведен пример зависимости массы испарившегося вещества с 1 квадратного метра площади испарения от времени испарения для н-пентана.

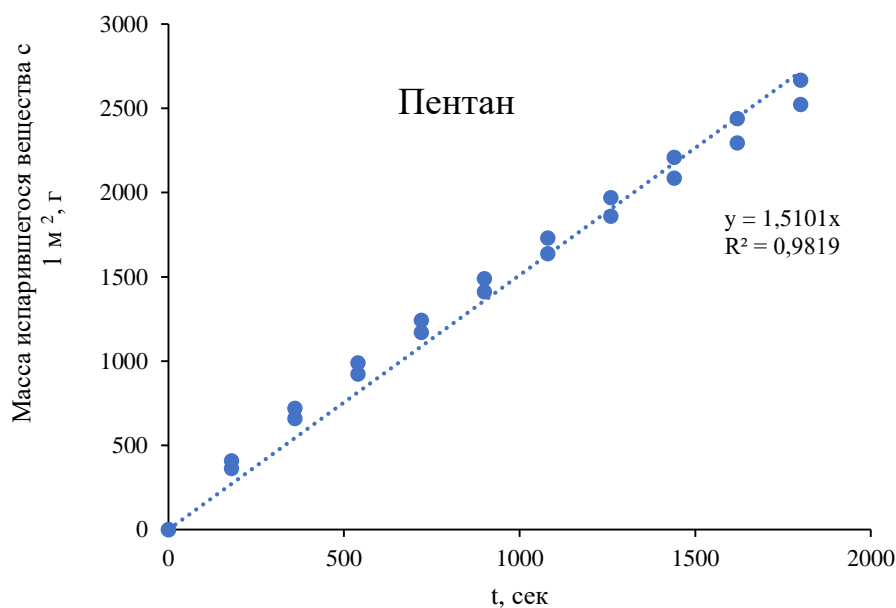


Рис. 1. Зависимость массы н-пентана, испарившегося с 1 квадратного метра площади испарения за определенное время при скорости движения воздуха 0 м/с.

Fig. 1. Dependence of the mass of pentane evaporated from 1 square meter of the evaporation area over a certain time at an air velocity of 0 m/s.

В таблицах 1–3 приведены рассчитанные экспериментальные и теоретические значения по интенсивности испарения выбранных углеводородов при различных скоростях движения воздуха. Для корректного сравнения результатов все значения были приведены к единой температуре. Порядок приведения к единой температуре описан в раннее опубликованной статье [1]. Как видно из данных таблиц 1–3, есть существенная разница между

экспериментальными и теоретическими значениями. Давление насыщенных паров углеводородов принято по [7].

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения интенсивности испарения для ряда углеводородов при 0 м/с при температуре 25°C

Table 1. Experimental and theoretical values of evaporation intensity for a number of hydrocarbons at 0 m/s at a temperature of 25°C

Углеводород	P_n , кПа	$W_{\text{эксп}}$, г/(м ² с)	$W_{\text{теор}}$, г/(м ² с)
Пентан	68,3	1,52	0,580
Гексан	20,2	0,434	0,188
Гептан	6,1	0,140	0,057
Октан	1,5	0,0446	0,014

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения интенсивности испарения для ряда углеводородов при 0,7 м/с при температуре 25°C

Table 2. Experimental and theoretical values of evaporation intensity for a number of hydrocarbons at 0,7 m/s at a temperature of 25°C

Углеводород	P_n , кПа	$W_{\text{эксп}}$, г/(м ² с)	$W_{\text{теор}}$, г/(м ² с)
Пентан	68,3	3,987	3,074
Гексан	20,2	1,598	1,072
Гептан	6,1	0,344	0,341
Октан	1,5	0,123	0,078

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения интенсивности испарения для ряда углеводородов при 1,4 м/с при температуре 25°C

Table 3. Experimental and theoretical values of evaporation intensity for a number of hydrocarbons at 1,4 m/s at a temperature of 25°C

Углеводород	P_n , кПа	$W_{\text{эксп}}$, г/(м ² с)	$W_{\text{теор}}$, г/(м ² с)
Пентан	68,3	4,245	3,668
Гексан	20,2	2,029	1,321
Гептан	6,1	0,499	0,411
Октан	1,5	0,167	0,095

Для установления закономерности была рассмотрена зависимость интенсивности испарения углеводорода от давления насыщенного пара [7]. При движении воздуха 0 м/с интенсивность испарения зависит только от свойств исследуемого вещества, на рис.2 представлена зависимость интенсивности

испарения $W_{\text{эксп}}$ от давления насыщенного пара для всех исследуемых углеводородов.

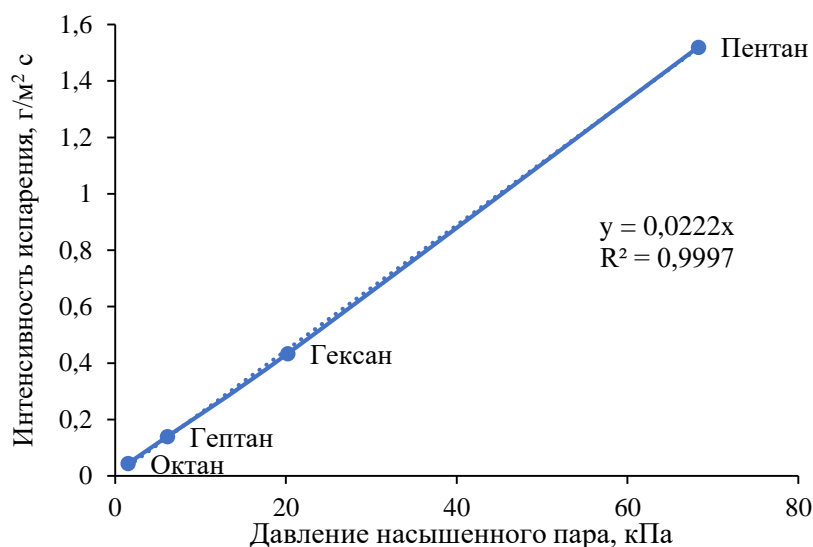


Рис.2. Зависимость интенсивности испарения $W_{\text{эксп}}$ от давления насыщенного пара для всех исследуемых углеводородов

Fig.2. Dependence of evaporation intensity on saturated vapor pressure for all studied hydrocarbons

Исходя из графика следует, что зависимость имеет линейный характер и может быть описана уравнением:

$$W_{\text{эксп}} = 0,0222P_{\text{н}}, \quad (3)$$

Формула (3) имеет лучшую сходимость с результатами эксперимента, чем (1), и она может быть предложена для оценки интенсивности испарения ряда углеводородов при скорости движения воздуха 0 м/с.

Увеличение скорости движения воздуха является существенным внешним фактором воздействия на интенсивность испарения, который может учитываться применением поправочного коэффициента n [2–5].

В целях установления численных значений поправочного коэффициента был проведен анализ данных 48 экспериментов, проведенных с углеводородами, а также ранее проведенных опытов [1] с водой и ацетоном. Величина n определялась, как отношение $W_{\text{эксп}}$ при данной скорости V (например, 0,5 м/с) к $W_{\text{эксп}}$ при $V=0$ м/с. После обработки результатов рассчитаны средние значения коэффициента (n) для различных скоростях движения воздуха V (табл.4). В интервале исследованных значений увеличение скорости движения воздуха более 1 м/с не приводит к существенным изменениям интенсивности испарения, что в целом соответствует положениям методик [2–5]. Проанализировав диапазон полученных данных в диапазоне V от 0 до 1 м/с, был построен график, представленный на рисунке 3, и получена формула зависимости коэффициента n от скорости движения воздуха V :

$$n = 2,99V + 1 \quad (4),$$

которую можно использовать для определения коэффициента влияния скорости движения воздуха в диапазоне от 0 до 1 м/с, а интенсивность испарения, соответственно, может быть определена с учетом коэффициента n :

$$W_{\text{эсп}} = n \cdot 0,0222 P_{\text{н}} \quad (5).$$

Таблица 4. Коэффициент зависимости интенсивности испарения от скорости движения воздуха

Table 4. The coefficient of dependence of evaporation intensity on air velocity

V, м/с	n
0	1
0,5	2,37
0,7	3,12
1	4,05
1,4	3,67

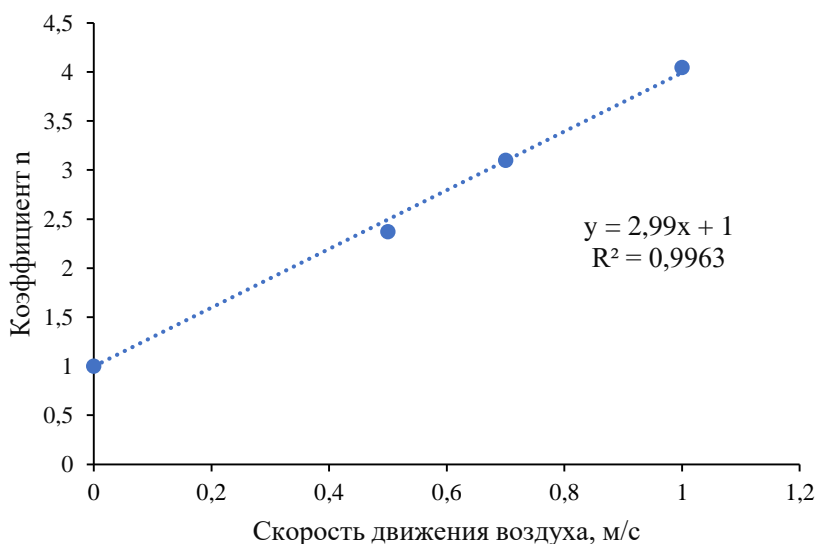


Рис.3. Зависимость коэффициента n от скорости движения воздуха

Fig. 3. Dependence of the n coefficient on the air velocity

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что существующие методики расчёта интенсивности испарения ЛВЖ не обеспечивают достаточной точности в отношении рассмотренного ряда углеводородов, так как наблюдаются значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными данными. Установлено, что при скорости движения воздуха 0 м/с интенсивность испарения углеводородов имеет линейную зависимость от давления насыщенного пара и может быть выражена уравнением (3).

С увеличением скорости воздушного потока возрастает влияние аэродинамического фактора, что приводит к изменению интенсивности испарения. Экспериментальные данные подтверждают, что увеличение скорости движения воздуха до 1 м/с существенно влияет на процесс

испарения, что согласуется с положениями методик [2–5]. Результаты исследования показали, что в диапазоне скорости движения воздуха от 0 до 1 м/с зависимость коэффициента n от V имеет линейный характер и описывается уравнением (4).

Список литературы:

1. Клокова А.А., Габдуллина А.М., Богач В.В., Виноградов В.Ю. (2025) Исследование интенсивности испарения на примере ацетона в целях определения экологического вреда и потенциальной опасности для технологических объектов. *Химическая безопасность*, 9(2), 172–177. <https://doi.org/10.25514/CHS.2025.2.29010>
2. ГОСТ Р 12.3.047-2012 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля» <https://docs.cntd.ru/document/1200103505> (дата обращения 20.02.2025).
3. СП 12.13130-2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=188234> (дата обращения 21.02.2025).
4. Приказ МЧС РФ от 26 июня 2024 г. N 533 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах». <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409515151/> (дата обращения 20.02.2025)
5. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2020 № 533 об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств». <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012250048> (дата обращения 25.02.2025).
6. Ахметов С.А. (2002). Технология глубокой переработки нефти и газа. *Уфа.: Гилем*.
7. Бобылёв В.Н. (2003). Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.

References:

1. Klokova A.A., Gabdullina A.M., Bogach V.V., Vinogradov V.Yu. (2025) Research of evaporation intensity on the example of acetone in order to determine environmental damage and potential hazard for technological facilities. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 9(2), 172–177. <https://doi.org/10.25514/CHS.2025.2.29010>.
2. GOST R 12.3.047-2012. Occupational Safety Standards System. Fire Safety of Technological Processes. General Requirements. Control Methods. <https://docs.cntd.ru/document/1200103505> (accessed 20.02.2025).
3. SP 12.13130-2009. Determination of Categories of Rooms, Buildings, and Outdoor Installations for Explosive and Fire Hazard. <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=188234> (accessed 21.02.2025).
4. Order No. 533 of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation dated June 26, 2024. On Approval of the Methodology for Determining the Estimated Fire Risk Values at Production Facilities. <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409515151/> (accessed 20.02.2025).
5. Order No. 533 of the Federal Service for Environmental, Technological, and Nuclear Supervision dated December 15, 2020, approving federal standards and regulations in the field of industrial safety. General Rules for Explosion Safety for Explosive and Fire Hazardous Chemical, Petrochemical, and Oil Refining Plants. <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012250048> (accessed 25.02.2025).

6. Akhmetov S.A. (2002). Technology of Deep Oil and Gas Processing. *Ufa: Gilem*,.
7. Bobylev V.N. (2003). Physical Properties of the Most Common Chemical Substances. Reference Guide. Moscow: D. I. Mendeleev Russian Chemical Technological University.



Исследование адсорбции анилина и нитробензола из водных растворов активированными углями, полученными из косточек фруктов

Н. С. Торосян¹, В. А. Давтян², А. А. Акопян³, Н. Р. Оганесян⁴, М. З. Петросян⁴, Г. О. Торосян^{5,6}✉

¹Институт ОДКБ в Армении, Финансовая академия, Ереван, Республика Армения,

²Инвестиционный фонд устойчивого развития, Ереван, Республика Армения,

³Национальный Аграрный Университет Армении, Ереван, Республика Армения,

⁴Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Республика Армения,

⁵Горисский государственный университет, Горис, Республика Армения,

⁶Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван, Республика Армения, e-mail: gagiktorosyan@inbox.ru

Поступила в редакцию: 08.02.2026 г.; после доработки: 19.03.2026 г.; принята в печать: 08.04.2026 г.

Аннотация – Анилин и нитробензол – опасные органические загрязнители, которые часто встречаются в сточных водах химической, фармацевтической и текстильной промышленности. Нитробензол служит основой для синтеза анилина, ключевого химического вещества, которое применяется в производстве множества синтетических материалов. На всех этапах синтеза, транспортировки и переработки этих веществ образуются сточные воды, в которых присутствуют как сами соединения, так и их смеси. В данной статье изучена адсорбционная очистка водных растворов, содержащих анилин и нитробензол, с применением измельченных косточек фруктов (абрикоса, персика и сливы), которые широко доступны в Армении, а также активированных углей, изготовленных на их основе. Полученные в работе результаты подтверждают эффективность и перспективность использования изученных растительных углеродных адсорбентов для очистки сточных вод, содержащих смеси ароматических аминов и нитросоединений. Показано, что углеродные адсорбенты, полученные из отходов сельскохозяйственного производства, обладают развитой пористой структурой и высокой адсорбционной способностью к органическим загрязнителям. Такие сорбенты экологичны и являются экономически выгодной альтернативой коммерческим активированным углям. Установлено, что активированный уголь демонстрирует значительно более высокую адсорбционную способность по сравнению с измельченными косточками. Показано, что при изучении очистки бинарной смеси анилин–нитробензол из водного раствора за процессом эффективнее следить по ВЭЖХ. Это позволит лучше и эффективнее осуществить мониторинг при аварийных ситуациях на производствах с анилин–нитробензоловой смесью. Также четко установлено, что процесс адсорбции на активированном угле и измельченных косточек сливы анилина и нитробензола из водной смеси при малых концентрациях лучше описывается моделью мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Ключевые слова: анилин, нитробензол, бинарная система, дробленные косточки фруктов, активированный уголь, очистка сточных вод, адсорбция, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха

Study of adsorption of aniline and nitrobenzene from aqueous solutions by activated carbons obtained from fruit pits

*Nver S. Torosyan¹, Vahan A. Davtyan², Hayastan A. Hakobyan³,
Nelli R. Hovhannisyan⁴, Marine Z. Petrosyan⁴, and Gagik H. Torosyan^{5,6}*✉

¹CSTO Institute in Armenia, Financial Academy, Yerevan, Republic of Armenia,

²Sustainable Development Investment Fund, Yerevan, Republic of Armenia,

³National Agrarian University of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia,

⁴National polytechnic university of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia,

⁵Goris State University, Goris, Republic of Armenia,

⁶Scientific and Technological Center for Organic and Pharmaceutical Chemistry of the NAS RA,

e-mail: gagiktorosyan@inbox.ru

Received: February 8, 2026; Revised: March 19, 2026; Accepted: April 8, 2026

Abstract – Aniline and nitrobenzene are hazardous organic pollutants commonly found in wastewater from the chemical, pharmaceutical, and textile industries. Nitrobenzene serves as the basis for the synthesis of aniline, a key chemical used in the production of numerous synthetic materials. All stages of the synthesis, transportation, and processing of these substances generate wastewater containing both the compounds themselves and their mixtures. This article examines the adsorption treatment of aqueous solutions containing aniline and nitrobenzene using crushed fruit pits (apricot, peach, and plum), which are widely available in Armenia, and activated carbons produced from them. The results obtained in the study confirm the effectiveness and potential of using the studied plant-derived carbon adsorbents for the treatment of wastewater containing mixtures of aromatic amines and nitro compounds. It is shown that carbon adsorbents obtained from agricultural waste possess a developed porous structure and high adsorption capacity for organic pollutants. Such sorbents are environmentally friendly and are a cost-effective alternative to commercial activated carbons. It has been established that activated carbon exhibits significantly higher adsorption capacity compared to crushed plum kernels. It has been proposed that when studying the purification of an aniline–nitrobenzene binary mixture from an aqueous solution, the process can be more effectively monitored using HPLC. This will allow for more efficient and effective monitoring during emergency situations at facilities handling aniline–nitrobenzene mixtures. It has been clearly established also that the adsorption of aniline and nitrobenzene from an aqueous mixture at low concentrations on activated carbon and crushed plum kernels is best described by the Langmuir model of monomolecular sorption.

Keywords: aniline, nitrobenzene, binary system, crushed fruit pits, activated carbon, wastewater treatment, adsorption, Langmuir model, Freundlich model

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки сточных вод от смеси анилина с нитробензолом стала весьма актуальной после масштабной аварии в 2005 году в одном из цехов по производству анилина на химическом заводе (филиал China National Petroleum Corporation) в городе Цзилинь (Китай). Авария вызвала загрязнение рек Сунгари и Амура, что привело к остановке водоснабжения такого крупного города как Харбин [1].

В настоящее время для получения анилина из нитробензола в промышленных масштабах предпочтительным и высокоэффективным методом является каталитическое гидрирование [2].

Необходимо отметить, что восстановление нитробензола до анилина – классическая и до сих пор промышленно значимая трансформация в органической химии. Исторически одним из первых методов восстановления нитробензола до анилина была реакция Н.Н. Зинина, положившая начало производству анилина и анилиноокрасочной промышленности [2].

Производство нитробензола и анилина в мире постоянно увеличивается, поэтому не вызывает сомнения необходимость совершенствования методов контроля загрязнения этими продуктами окружающей среды. В процессе производства анилина из нитробензола в стоках присутствуют в основном непрореагировавший нитробензол, целевой продукт анилин, а также малые количества катализаторов, щелочи и побочных ароматических аминов [2].

Химическая устойчивость анилина и нитробензола в водной среде и выраженная токсичность обуславливают необходимость разработки эффективных методов очистки сточных вод, содержащих данные соединения. Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют:

- для анилина 0,1 мг/дм³. (2-ой класс опасности (высокоопасные вещества) [3],
- для нитробензола 0,2 мг/дм³ (3-ий класс опасности относится к группе сильнодействующих ядовитых соединений [4].

Нитробензол является основным продуктом промышленного нитрования бензола и ключевым предшественником анилина. В свою очередь, анилин служит важным сырьем для производства красителей, полиуретанов, фармацевтических субстанций и ингибиторов коррозии.

Большинство существующих исследований посвящено удалению анилина или нитробензола из воды по отдельности [5–7].

В научной литературе описан ряд сорбентов, которые являются отходами сельскохозяйственной, пищевой, микробиологической, химической промышленности [6–17].

Адсорбционная очистка признана одним из наиболее универсальных и технологически простых методов удаления органических токсикантов. Активированные угли демонстрируют высокую сорбционную емкость по отношению к ароматическим соединениям за счет развитой микропористости и π - π взаимодействий с графитоподобными доменами поверхности [8]. В последние годы активно исследуются биоугли и углеродные адсорбенты, полученные из сельскохозяйственных отходов, как экономически доступная альтернатива коммерческим активированным углям [9].

Анилин и нитробензол обладают выраженной токсичностью, вызывают метгемоглобинемию, нарушения функций печени и центральной нервной системы, а также проявляют канцерогенные свойства при длительном воздействии [10]. Водные растворы этих соединений устойчивы к биodeградации и способны длительно сохраняться в природных водоемах. Основными источниками загрязнения изучаемыми здесь веществами являются предприятия

по производству красителей, фармацевтических субстанций, полимерных материалов и взрывчатых веществ.

Реальные промышленные стоки почти всегда содержат анилин и нитробензол совместно, что приводит к изменению механизмов массопереноса, адсорбционного равновесия и кинетики удаления. Авторами работы [11] установлено, что при адсорбции из бинарной смеси анилин-нитробензол имеет место адсорбция этих органических молекул по отдельности.

В последние годы значительный интерес вызывает использование углеродных адсорбентов, полученных из отходов сельскохозяйственной промышленности, благодаря их низкой стоимости, развитой пористой структуре и высокой аффинности к ароматическим загрязнителям. Эти сорбенты с точки зрения экономичности и практической значимости имеют ряд преимуществ [12–18]:

- получение сорбентов из отходов аграрного сектора способствует их эффективной утилизации, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на экологическую обстановку в регионах, где расположены промышленные предприятия;
- сравнительно легкая утилизация после использования сжиганием;
- высокая адсорбционная способность; необходимо отметить, что косточки фруктов – отличное сырье, так как они богаты углеродом и могут формировать высокопористую структуру, что позволяет получать эффективные адсорбенты для очистки воды, воздуха, а также в медицине [16–18].

Целью работы является анализ закономерностей адсорбционной очистки водных растворов, содержащих бинарную систему анилин–нитробензол, и обоснование эффективности углеродных адсорбентов растительного происхождения для решения данной экологической задачи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и физико-химические методы. УФ спектры сняты на спектрофотометре “Specord-50” согласно стандартной методике.

Хроматографические исследования проводились высокоэффективным жидкостным хроматографом (ВЭЖХ) (система Water 486-detector, Water 600S-controller, Water 626-Pump), на колонке 250x4 мм заполненной микросферическими силикагелевыми сорбентами с C18-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

Подготовка скорлупы косточек плодовых культур. Скорлупа косточек предварительно очищалась от биоорганических примесей промыванием спиртом (100 г сорбента отстаивали в течение 12 ч в 150 мл спирте, после фильтрации сорбент подвергался дальнейшей обработке, а спирт использовался после перегонки), или же отгонкой водяным паром (200 г сорбента помещали в колбу с 50 мл водой смесь барботировали водяным паром, в конденсате наблюдались следы биоорганических примесей). Затем подвергалась сушке, измельчению на шаровой мельнице и фракционированию на ситах, отбиралась фракция 0,8–1,0 мм [15].

Получение активированных углей (АУ). АУ были получены в лаборатории адсорбентов и наполнителей ИОНХ НАН РА. Для экспериментов использовалась

измельченная скорлупа фруктовых косточек фракции 0,5–3,0 мм. Карбонизация проводилась в полулитровом корундовом тигле при температуре 300–700°C продолжительность процесса 1–3 ч в среде азота, активация – в 300-миллилитровом кварцевом реакторе при температуре 700–1000°C, продолжительность процесса 1–5 ч с использованием водяного пара и парогазовой смеси.

Физико-химические свойства полученных АУ [15]:

- удельная поверхность АУ – 980–1440 м²/г (в том числе поверхность мезопор 170–200 м²/г),
- объем микропор – $W_0=0,34–0,48$ см³/г,
- общий объем микро- и мезопор – 0,45–0,75 см³/г,
- адсорбционная активность по метиленовому голубому – 120–305 мг/г,
- по йоду – 787,4–1092,2 мг/г.

Адсорбция анилина и нитробензола из водных растворов. Сорбенты в количестве $1,0\pm 0,01$ г вносили в определенные объемы водного раствора анилина или нитробензола ($100\pm 0,1$ мл), с начальной концентрацией 0,01 моль/л для анилина, и 0,005 моль/л для нитробензола. Смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч, при температуре 20°C, пробу отстаивали в течение 24 часов, затем фильтровали и определяли количества оставшихся анилина и нитробензола.

Определение остаточных количеств исследуемых веществ осуществлялось двумя методами:

А) Ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрией в области 200–300 нм (рис. 1). Предварительно получены калибровочные спектры (рис. 1, 2) для отдельных молекул.

Следует отметить, что для смеси исследуемых веществ УФ спектроскопия не рекомендуется, из-за наложения спектральных линий.

Б) Высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), предварительно установив время выхода веществ в наших условиях (рис. 3).

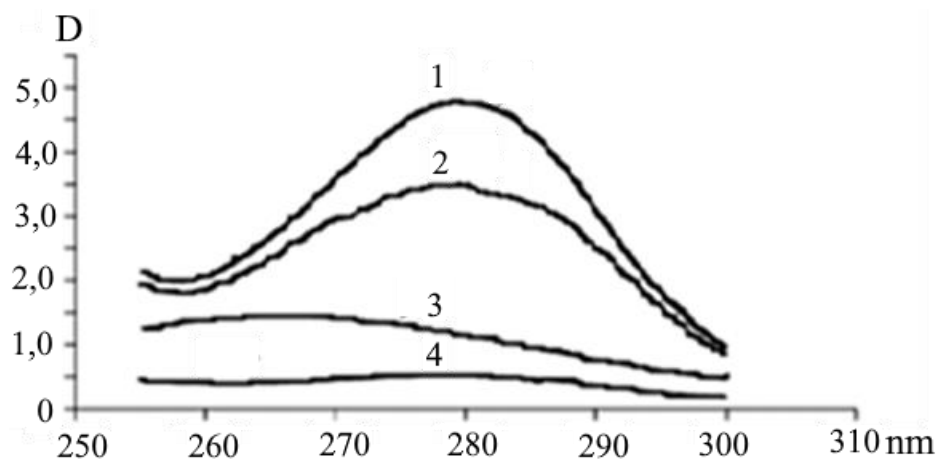


Рис. 1. УФ спектры анилина в разных концентрациях в воде: 1 – 0,01 моль/л; 2 – 0,005 моль/л; 3 – 0,002 моль/л; 4 – 0,0005 моль/л.

Fig. 1. UV spectra of aniline at different concentrations in water: 1 – 0,01 mol/l; 2 – 0,005 mol/l; 3 – 0,002 mol/l; 4 – 0,0005 mol/l.

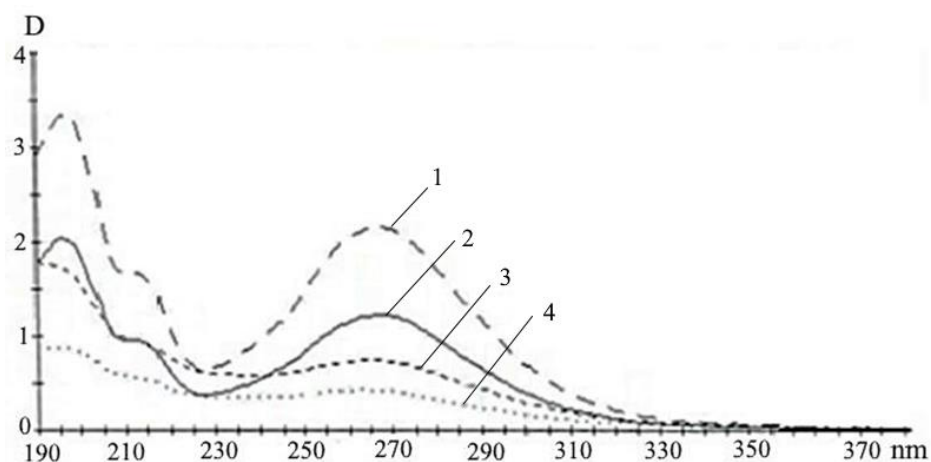


Рис. 2. УФ спектры нитробензола в разных концентрациях в воде: 1 – 0,005 моль/л; 2 – 0,003 моль/л; 3 – 0,002 моль/л; 4 – 0,001 моль/л.

Fig. 2. UV spectra of nitrobenzene at different concentrations in water: 1 – 0,005 mol/l; 2 – 0,003 mol/l; 3 – 0,002 mol/l; 4 – 0,001 mol/l.

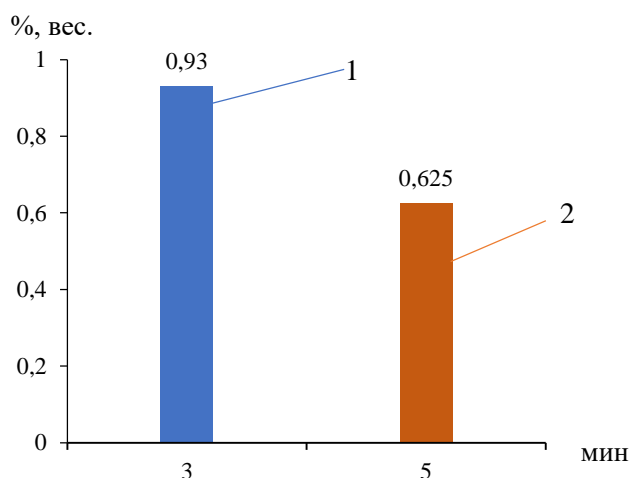


Рис. 3. Спектр ВЭЖХ для водного раствора смеси анилин–нитробензол после их адсорбции: водный раствор анилина (1) с концентрацией 0,01 моль/л и нитробензола (2) 0,005 моль/л.

Fig. 3. HPLC spectrum of an aqueous solution of an aniline–nitrobenzene mixture before adsorption: aqueous solution of aniline (1) with a concentration of 0,01 mol/l and nitrobenzene (2) with a concentration of 0,005 mol/l.

Хроматограммы, полученные после извлечения анилина и нитробензола из водной фазы (рис. 3), показывают, что метод ВЭЖХ эффективен для анализа смеси этих веществ в воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена адсорбционная способность анилина и нитробензола по отдельности на измельченных косточках фруктов и полученных из них активированных углях для их водных растворов. Результаты приведены на рисунках 4 и 5.

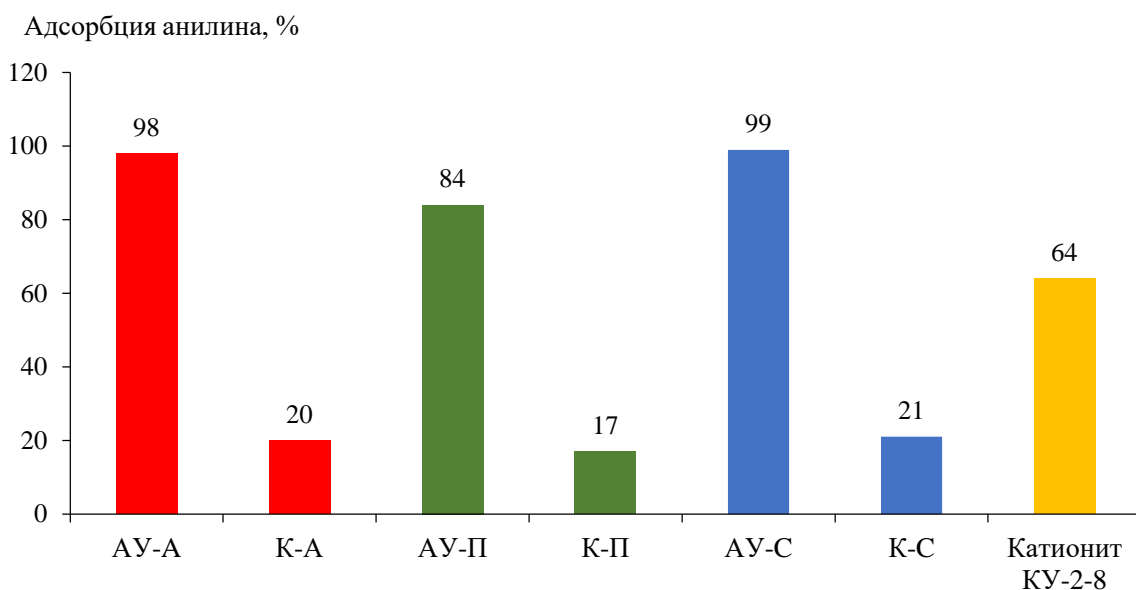


Рис. 4. Адсорбция анилина на косточках фруктов (К-А– абрикос, К-П – персик, К-С –слива) и полученных из них АУ (АУ-А – абрикос, АУ-П – персик, АУ-С – слива) и катионита КУ-2-8.

Fig. 4. Adsorption of aniline on crushed fruit pits (К-А – apricot, К-П – peach, К-С – plum) and activated carbons from them (АУ-А – apricot, АУ-П – peach, АУ-С – plum) and cation exchanger КУ-2-8.

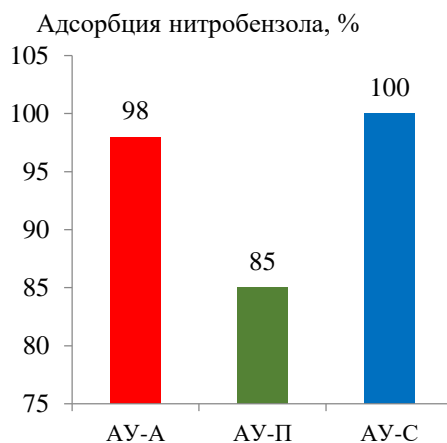


Рис. 5. Адсорбция нитробензола на АУ из косточек абрикоса, персика и сливы (АУ-А, АУ-П, АУ-С).

Fig. 5. Adsorption of nitrobenzene on activated carbons from pits of apricot, peach and plum (АУ-А, АУ-П, АУ-С).

Необходимо отметить, что в водном растворе анилин и нитробензол существуют преимущественно в виде отдельных молекул [19]. Известно, что адсорбция ароматических молекул происходит главным образом за счет конкурентной индивидуальной адсорбции на активных участках поверхности, в то время как локальные π - π и донорно-акцепторные взаимодействия могут приводить к образованию слабых поверхностно-связанных комплексов после адсорбции [11, 19].

Также известно, что удельная поверхность сорбентов из измельченных косточках значительно уступает удельной поверхности активированного угля полученных из них [6, 16]. На основании полученных результатов можно предположить, что в случае адсорбции на исследуемых сорбентах имеет место физическая адсорбция под воздействием Ван-Дер-Ваальсовских сил, а

адсорбционная активность сорбента изменяется в зависимости от типа сорбента, его удельной поверхности и размера и строения молекулы адсорбата.

При оценке адсорбционной способности измельченных косточек и активированных углей, полученных из них, необходимо учитывать, что экономическая эффективность применения сорбентов из возобновляемых источников зависит от ряда факторов:

1. Использование доступных местных отходов производства.
2. Сокращение затрат на более дорогостоящие сорбенты.
3. Отработанные сорбенты, содержащие большое количество органических соединений, могут быть утилизированы путем термического разложения в котельных установках.

Исследованы водные растворы изучаемых веществ, наиболее часто встречающиеся в водных стоках. Эксперименты по адсорбции нитробензола и анилина на активированных углях (рис. 4, 5) показали, что нитробензол и анилин обладают почти одинаковой адсорбционной способностью и константами сорбции. Вследствие этого в настоящих экспериментальных условиях исключается конкурентное поглощение кого-либо из них.

Далее изучалась возможность поглощения исследуемых веществ при совместном нахождении в водной среде, так как реальные сточные воды содержат смеси (рис. 3). Известно, что, когда две органические молекулы присутствуют в растворе и имеют общую поверхность адсорбента, они конкурируют за одни и те же адсорбционные центры [19]. Степень поглощения каждого компонента зависит от:

- размера, формы молекулы;
- полярности;
- способности к образованию специфических взаимодействий с функциональными группами поверхности;
- растворимости в воде;
- π - π взаимодействий с углеродными поверхностями.

В системе анилин–нитробензол оба вещества являются ароматическими, поэтому оба могут взаимодействовать с углеродными поверхностями посредством π - π -стэкинга, но их функциональные группы ведут себя по-разному.

Ниже приводятся данные об основных молекулярных различиях между анилином и нитробензолом, что позволяет объяснить процесс совместной адсорбции изучаемых молекул (табл. 1).

Согласно данным рисунка 4 более высокой адсорбционной активностью по отношению к анилину и нитробензолу обладают АУ из скорлупы косточек сливы и абрикоса, что, по всей вероятности, связано с размерами их пор. Ранее было показано, что среди измельченных косточек фруктов слива также обладает более высокой сорбционной активностью [8].

Механизм адсорбции анилина и нитробензола из водных растворов

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств адсорбента является изотерма адсорбции, определяющая зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбата в равновесных условиях. На рисунке 6 представлены изотермы адсорбции анилина на измельченных косточках сливы (К-С) и АУ из

них. Эти изотермы были получены в результате исследования равновесного состояния водного раствора анилина на этих сорбентах. Графическая зависимость величины адсорбции (А) от концентрации (С) представлена на рис. 6.

Таблица 1. Основные молекулярные различия

Table 1. Major molecular differences

№	Свойство	Анилин	Нитробензол
		Функциональная группа	
		-NH ₂ (основная, электронодонор)	-NO ₂ (сильно электроноакцепторная)
1	Растворимость в воде, г/л (20°C)	36 ¹	2 (малорастворимый) [4]
2	Способность к образованию водородных связей	Да (донор и акцептор)	Только акцептор
3	Относительная полярность	0,42 ¹	4,5 ²

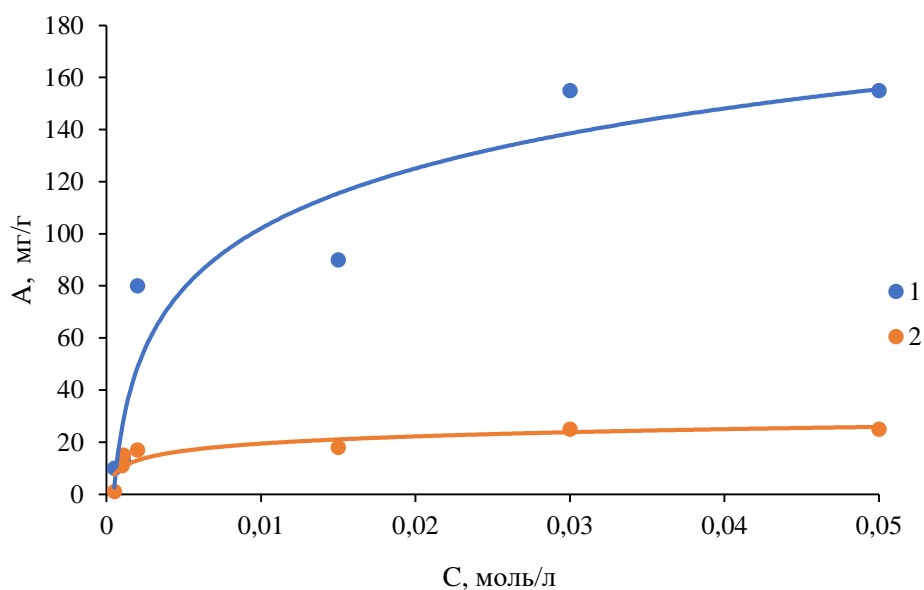


Рис. 6. Изотермы адсорбции анилина на АУ, приготовленном из косточек сливы (1) и на измельченных косточках сливы (2).

Fig. 6. Adsorption isotherms of aniline on activated carbon (AC) prepared from plum pit shells (PPS) (1) and PPS (2).

Та же зависимость для водного раствора нитробензола представлена на рис. 7.

¹ https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb7169544.htm

² https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb7854756.htm

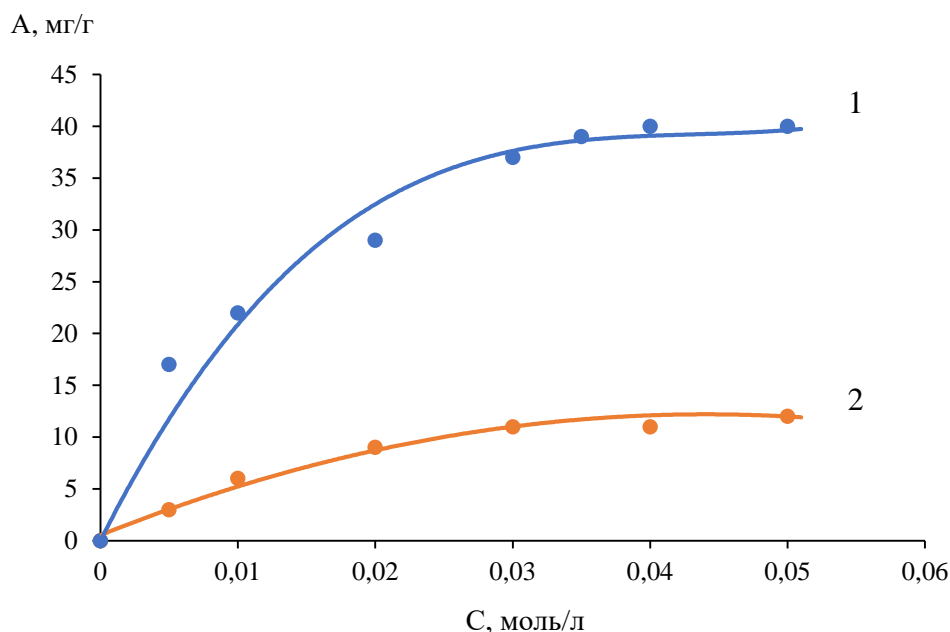


Рис. 7. Изотермы адсорбции нитробензола на АУ-С (1) и на К-С (2).

Fig. 7. Adsorption isotherms of nitrobenzene on AC prepared from PPS (1) and PPS (2).

На рисунках 6 и 7 представлены изотермы по адсорбции анилина и нитробензола на сорбентах на основе измельченных косточек сливы и АУ из них. Из рисунков видно, что сорбционная активность АУ в обоих случаях намного выше активности косточек.

Известно, адсорбция жидкостей на твердых адсорбентах описывается эмпирическими уравнениями, полученными опытным путем, такими как уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра [18, 20]. Следует отметить, что уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра достаточно хорошо описывают процесс адсорбции при малых и больших концентрациях адсорбентов, а уравнение Фрейндлиха применимо только для средних концентраций органических веществ в растворе [5, 18, 20].

И действительно, рассмотрение экспериментальных и теоретических фактов по адсорбции анилина и нитробензола из водных растворов при малых концентрациях на измельченных косточках фруктов (в данном случае сливы, а также абрикоса) показало, что в этом случае процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра [5, 18]. Также известно, что уравнение Ленгмюра применимо только для частного случая адсорбции, когда адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента мономолекулярным слоем [16, 18]. Такое расположение адсорбата на адсорбенте следует ожидать при его низких концентрациях.

Как видно из рисунков 8–11, адсорбционные изотермы адсорбции анилина и нитробензола из сточных вод достаточно хорошо описываются уравнением Ленгмюра.

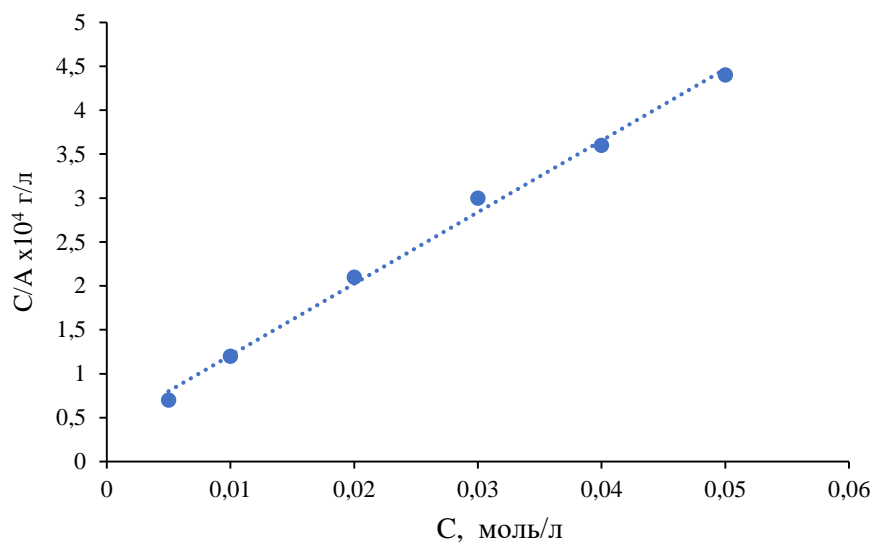


Рис. 8. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции анилина на АУ-С.

Fig.8. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of aniline on AC prepared PPS.

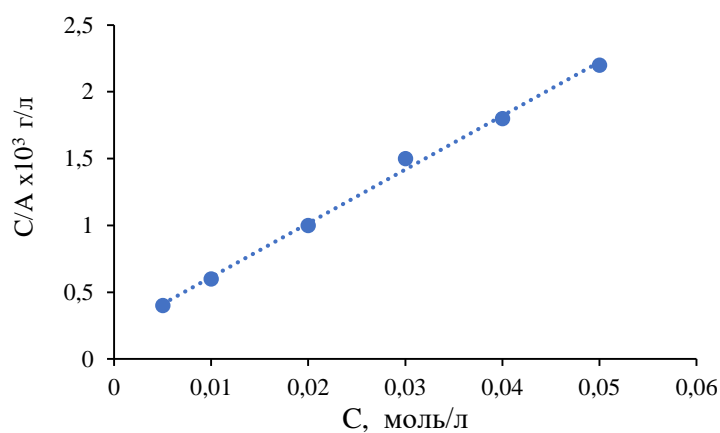


Рис. 9. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции анилина на К-С.

Fig.9. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of aniline on PPS.

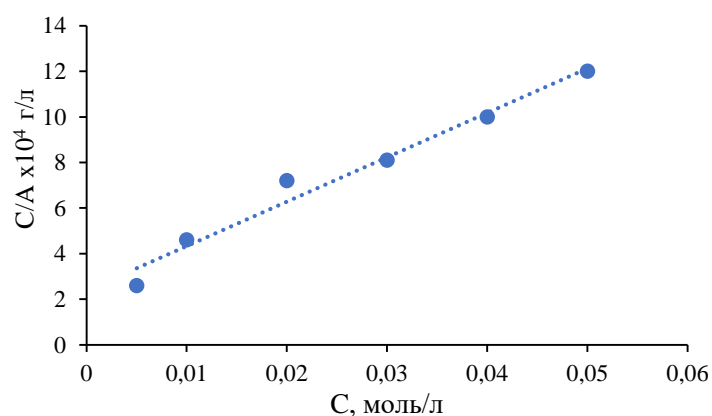


Рис. 10. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции нитробензола на АУ-С.

Fig.10. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of nitrobenzene on AC prepared from PPS.

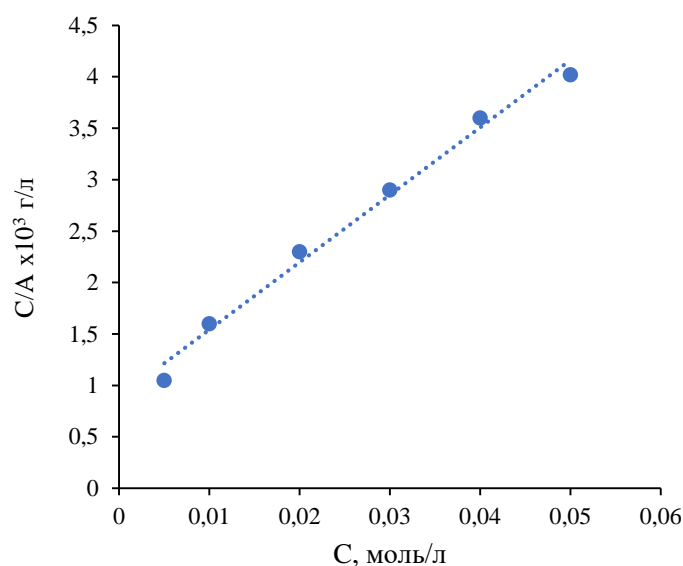


Рис. 11. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции нитробензола на К-С.

Fig.11. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of nitrobenzene on PPS.

Из рисунков 8–11 видно хорошее соответствие экспериментальных данных уравнению Ленгмюра. Для обоих адсорбентов наблюдается почти идеальная линейность, но с различной адсорбционной способностью.

Рассчитаны также данные для уравнения Фрейндлиха при изучении адсорбции анилина на исследуемых сорбентах (рис. 12, 13).

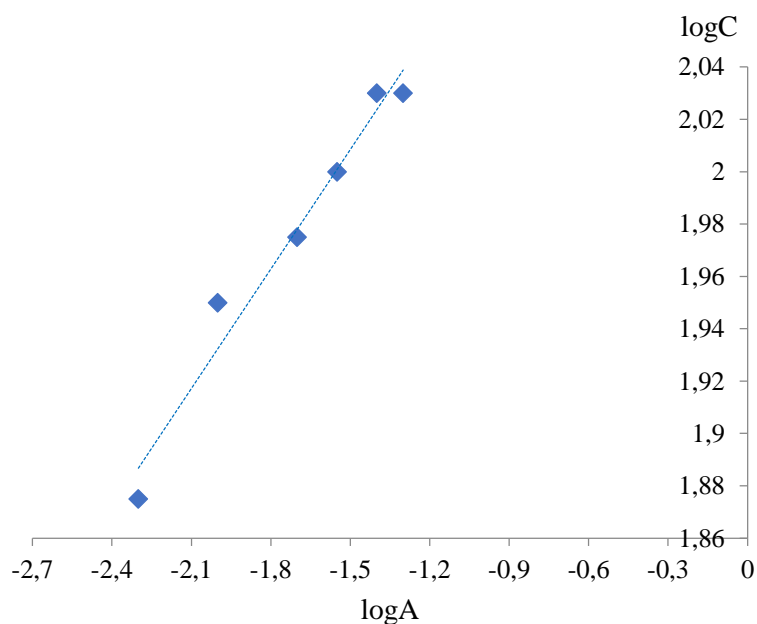


Рис. 12. Линейная корреляция изотермы Фрейндлиха для адсорбции анилина на АУ-С.

Fig. 12. The linear correlation of Freundlich isotherm for the adsorption of aniline on AC prepared PPS.

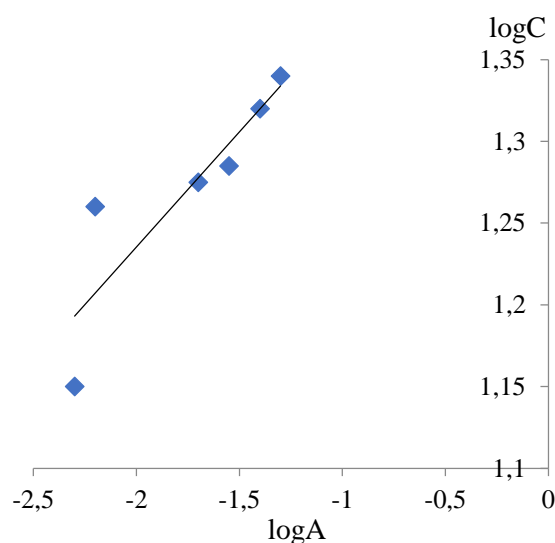


Рис. 13. Линейная корреляция изотермы Фрейндлиха для адсорбции анилина на АУ, приготовленном из КСл.

Fig.13. The linear correlation of Freundlich isotherm for the adsorption of aniline on AC prepared PPS.

Рисунки 12, 13 показывают нецелесообразность применения уравнения Фрейндлиха для изучения адсорбции анилина и нитробензола при малых концентрациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по адсорбции анилина и нитробензола, а также их бинарных смесей в водных растворах с использованием активированных углей, полученных на основе косточек ряда фруктов (абрикоса, персика и сливы) широко распространенных в Армении, а также из измельченных косточек установлено:

1. Активированные угли из косточек фруктов демонстрируют значительно более высокую адсорбционную способность по сравнению с измельченными косточками и могут служить в качестве эффективных сорбентов для извлечения анилина и нитробензола из водных растворов.
2. Наиболее высокой адсорбционной активностью отличаются АУ из косточек сливы и абрикоса. Их активность значительно превышает активность обычно используемого катионита марки КУ-2-8.
3. Измельченные косточки фруктов имеют существенно меньшую адсорбционную способность. Но при экономических расчетах эта низкая активность может компенсироваться отсутствием затрат на производство из них активированного угля.
4. Установлено, что процесс адсорбции анилина и нитробензола из водной смеси на АУ и измельченных косточках сливы лучше соответствует модели Ленгмюра, чем модели Фрейндлиха.
5. Высокая корреляция экспериментальных данных указывает на монослойную адсорбцию на относительно однородных поверхностях.

Таким образом, АУ из косточек сливы и абрикоса представляют собой экологически чистые биосорбенты с адсорбционной активностью по отношению к таким опасным органическим загрязнителям, каковыми являются анилин и

нитробензол. Полученные результаты будут служить основой для дальнейшего изучения адсорбции бинарной смеси анилин/нитробензол.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Полотнюк О. Я. (2013). К истории пуска первого производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом. *Катализ в промышленности*, 4, 77–80.
2. Рапопорт В. Л., Пелых Т. И., Золотухина Г. Ф., Бердников Н. В. (2007). Экспрессное определение нитробензола в природной воде методом ВЭЖХ. *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*, (2), 146–150.
3. Сборник методических указаний МУК 4.1.646 - 4.1.660-96, Минздрав России, Москва 1997.
4. Сборник методических указаний МУК 4.1.737-99- 4.1.754-99 (Выпуск 2) Минздрав России, Москва 1999.
5. Полетаева М. А., Комарова Л. Ф. (2007). Экологические технологии: исследования по разработке технологии очистки сточных вод от анилина. *Инженерная экология*, (1), 40–47.
6. Алексанян А. Р., Арутюнян С.А., Торосян Г. О. (2007). Поглощение анилина из водных растворов сорбентами. *Химический журнал Армении*. 60(3), 481–485.
7. Midda., M. O., Srivastava, V. Ch., & Kushwaha, J. P. (2020). Optimizing experimental binary adsorption of aniline–nitrobenzene onto granular activated carbon packed bed by Taguchi’s methodology. *Journal of Water Process Engineering*. 34, 101045. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101045>.
8. Bansal, R., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>.
9. Tan XiaoFei, T. X., Liu YunGuo, L. Y., Zeng GuangMing, Z. G., Wang Xin, W. X., Hu XinJiang, H. X., Gu YanLing, G. Y., & Yang ZhongZhu, Y. Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
10. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Nitrobenzene and Aniline. (2017).
11. Villacañas, F., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293(1), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>.
12. RU (11) 2 622 660(13) C1. Способ получения активированного модифицированного угля. Заявка: 2016105328, 18.02.2016.
13. Yağşi, N. U. (2004). *Production and characterization of activated carbon from apricot stones* (Master's thesis, Middle East Technical University (Turkey)).
14. Ahmedna, M., Marshall, W. E., & Rao, R. M. (2000). Granular Activated Carbons from Agricultural By-products: Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining (Bulletin# 869).
15. Торосян Г. О., Алексанян А. Р., Мартиросян В. Г., Галстян Г. Ф., Давтян В.А., Саркизова Ю. С., Казинян А. А. (2008). Использование сельхозотходов в качестве сорбента для удаления органических веществ из водных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 51(12), 99–101.
16. Алиева А. К., Селимов Ч.А. Саитов Р. М., Баламирзоева Р. М. (2020). Получение угольного сорбента для средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) из скорлупы

косточек плодовых культур. Материалы 24-ой Международной специализированной онлайн выставки «Безопасность и охрана труда» БИОТ-2020, Москва, 08–11 декабря.

17. Ahmad, A. A., Al-Raggad, M., & Shareef, N. (2021). Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review. *Carbon Letters*, 31(5), 957–971. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00208-z>.
18. Грег С., Синг К. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость. *Москва: Мир*.
19. Jadhav, A. J., & Srivastava, V. C. (2013). Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. *Chemical engineering journal*, 229, 450–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.021>.
20. Parfitt, G.D., & Rochester, C.H. (1983). Adsorption from solution at the solid/liquid interface.

References:

1. Polotnyuk, O. Ya. (2013). On the history of the launch of the first aniline production by vapor-phase contact reduction of nitrobenzene with hydrogen. *Catalysis in Industry*. 4, 77–80.
2. Rapoport, V. L., Pelykh, T. I., Zolotukhina, G. F., & Berdnikov, N. V. (2007). Rapid determination of nitrobenzene in natural water by HPLC. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, (2), 146–150.
3. Collection of methodological guidelines MUK 4.1.646-4.1.660-96, Ministry of Health of Russia, Moscow 1997.
4. Collection of methodological guidelines MUK 4.1.737-99-4.1.754-99 (Issue 2) Ministry of Health of Russia, Moscow 1999.
5. Poletaeva, M. A., Komarova, L. F. (2007). Environmental technologies: research on the development of technology for wastewater treatment from aniline. *Engineering Ecology*, (1), 40–47.
6. Aleksanyan, A. R., Harutyunyan, S. A., & Torosyan, G. O. (2007). Absorption of aniline from aqueous solutions by sorbents. *Chemical Journal of Armenia*. 60(3), 481–485.
7. Midda, M.O., Srivastava V. Ch., & Kushwaha, J.P. (2020). Optimizing experimental binary adsorption of aniline–nitrobenzene onto granular activated carbon packed bed by Taguchi’s methodology. *Journal of Water Process Engineering*. 34, 101045. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101045>.
8. Bansal R., & Goyal M. (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>.
9. Xiaofei Tan, Yunguo Liu, Guangming Zeng, Xin Wang, Xinjiang Hu, Yanling Gu, & Zhongzhu Yang. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
10. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Nitrobenzene and Aniline. (2017).
11. Villacanas F., Manuel F. R., Pereira J., Órfão J.M., & José Luís Figueiredo. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293(1), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>.
12. RU (11) 2 622 660(13) C1. Method for producing activated modified carbon. Application: 2016105328, 18.02.2016.
13. Yağşi, N. U. (2004). *Production and characterization of activated carbon from apricot stones* (Master's thesis, Middle East Technical University (Turkey)).
14. Ahmedna, M., Marshall, W. E., & Rao, R. M. (2000). Granular Activated Carbons from Agricultural By-products: Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining (Bulletin# 869).
15. Torosyan, G. O., Aleksanyan, A. R., Martirosyan, V. G., Galstyan, G. F., Davtyan, V. A., Sarkizova, Yu. S., & Kazinyan A. A. (2008). Use of agricultural waste as a sorbent for the removal of organic matter from aqueous solutions. *ChemChemTech = Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 51(12), 99–101.
16. Alieva, A. K., Selimov, Ch. A., Saitov, R. M., & Balamirzoeva R. M. (2020). Production of carbon sorbent for personal respiratory protective equipment (PPE) from fruit seed shells. Proceedings of the 24th International Specialized Online Exhibition “Occupational Safety and

Health” BIOT-2020, Moscow, December 8–11. Abdulbari A. Ahmad, Marwan Al-Raggad, & Noama Shareef. Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review, *Carbon Letters* <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00208-z>.

17. Ahmad, A. A., Al-Raggad, M., & Shareef, N. (2021). Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review. *Carbon Letters*, 31(5), 957–971. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00208-z>.
18. Greg, S., & Sing, K. (1984). Adsorption, specific surface, porosity. *Moscow: Mir*.
19. Jadhav, A. J., & Srivastava, V. C. (2013). Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. *Chemical engineering journal*, 229, 450–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.021>.
20. Parfitt, G.D., & Rochester, C.H. (1983). Adsorption from solution at the solid/liquid interface.



Равновесные и термодинамические характеристики адсорбции катионов марганца, кобальта, никеля и цинка на природном сорбенте

Л. А. Пимнева¹, И. Н. Полещук¹, А. А. Решетова¹, Е. Л. Усова¹

¹Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

Поступила в редакцию: 06.04.2026 г.; после доработки: 25.05.2026 г.; принята в печать: 27.05.2026 г.

Аннотация – Сорбционной способностью обладают не только синтетические ионообменники, но и природные сорбенты. Методом статической сорбции изучен механизм сорбционной активности природного сорбента (каолинита), месторождением которого является г. Кыштым Челябинской области. Для определения химического состава исследуемого сорбента применяли рентгеноструктурный анализ (РСА). Сорбционные процессы проводили при температурах 298 К, 318 К, 333 К. Полученные изотермы сорбции были обработаны на основе моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Показано, что модель Ленгмюра хорошо описывает сорбцию исследованных ионов на основе высоких коэффициентов детерминации (0,999). С использованием констант Фрейндлиха проведено сравнение активности сорбированных ионов. По модели Темкина показано снижение теплоты сорбции частиц по мере заполнения слоя. По модели Дубинина-Радушкевича рассчитана свободная энергия адсорбции. Для объяснения механизма сорбционного процесса приведен расчет термодинамических функций ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 . Дана оценка сорбционных свойств каолинита в статических условиях по отношению к ионам тяжелых металлов: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Ключевые слова: сорбция, ионы марганца, кобальта, никеля, цинка, каолинит, равновесие, термодинамика

Technologies for elimination of chemical hazards

Equilibrium and thermodynamic characteristics of the adsorption of manganese, cobalt, nickel and zinc cations on a natural sorbent

Lyudmila A. Pimneva¹, Irina N. Poleshchuk¹, Antonina A. Reshetova¹, and Elena L. Usova¹

¹Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: pimnevala@tyuiu.ru

Received: April 4, 2026; Revised: May 25, 2026; Accepted: May 27, 2026

Abstract – The article presents the results of a study of sorption processes on a natural sorbent (kaolinite) from the Kyshtym deposit in the Chelyabinsk region. The chemical composition of kaolinite was studied by X-ray diffraction analysis. Sorption processes were carried out at

temperatures 298 K, 318 K, 333 K. The obtained isotherms were processed using the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. It is shown that the Langmuir model describes the studied ions well based on high determination coefficients (0,999). Based on Freundlich constants, a comparison of the activity of sorbed ions is given. According to Temkin's model, a decrease in the heat of sorption of particles is shown as the layer fills. The free energy of adsorption was calculated using the Dubinin-Radushkevich model. To explain the mechanism of the sorption process, a calculation of thermodynamic functions is given ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 . An assessment of the sorption properties of kaolinite under static conditions in relation to heavy metal ions is given: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Keywords: sorption, manganese, cobalt, nickel and zinc ions, kaolinite, equilibrium, thermodynamics.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных источников негативного влияния на экологическую ситуацию природных вод является распространение токсичных примесей в водных средах. Особо опасны токсичные природные и сточные воды с повышенным содержанием ионов тяжелых металлов. В водную среду ионы тяжелых металлов поступают различными путями, но значительный вклад в загрязнение природных вод вносит деятельность человека [1].

В настоящее время для очистки сточных вод промышленных предприятий применяют различные методы:

- *электрохимические* проводят в электролизерах с активными и инертными электродами. Этим методом извлекают металлы, которые используют в различных производствах. Такие методы являются энергоемкими, дорогостоящими и сложными в применении.
- *реагентные* методы переводят металлы в осадок (гидроксиды, карбонаты, сульфиды, силикаты, фосфаты), что способствует образованию большого количества отходов.
- *сорбционные* представляют процесс поглощения вещества на границе раздела фаз. При физическом виде сорбции происходит поглощение на твердой или жидкой поверхности (адсорбция) или по всему объему сорбента (абсорбция). При хемосорбции происходит химическое взаимодействие сорбента с поглощаемым веществом. Сорбционный способ является технологически простым для удаления тяжелых металлов.

Сорбционный способ является одним из эффективных и продуктивных способов очистки [2, 3]. Различные глинистые минералы, которые находятся в недрах Уральского региона, обладают сорбционной способностью. Глинистыми минералами являются слоистые алюмосиликаты, которые находят применения для очистки водных объектов от различных загрязнений. Алюмосиликаты обладают уникальными свойствами: избирательностью, достаточной обменной емкостью, ионным обменом. При этом глинистые минералы имеют низкую стоимость и доступны в природе. В работе приведены результаты исследования статической сорбционной активности каолинита по отношению к ионам тяжелых металлов: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Целью настоящего исследования являлось изучение равновесных и термодинамических характеристик сорбционных процессов, а также оценка потенциала использования природного сорбента каолинита для эффективного удаления ионов марганца, кобальта, никеля и цинка из водных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый сорбент (каолинит) находился в измельченном состоянии. По внешнему виду частицы каолинита выглядят как чешуйки белого цвета. Предварительно сорбент разделяли на фракции: 0,025–0,035 см. Насыпная плотность сорбента составляла 1316 кг/м^3 , а водопоглощение – 2,7%.

Для определения химического состава каолинита применяли рентгеноструктурный анализ (РСА), используя сканирующий растровый микроскоп JEOLJSM 6510 LV (Япония). Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал следующий состав каолинита: SiO_2 – 49,22%; Al_2O_3 – 46,87%; Fe_2O_3 – 1,21%; Na_2O – 0,13%; K_2O – 0,42%; CaO – 0,86%; TiO_2 – 0,97%.

Статическим методом изучали влияние температуры на адсорбцию. При определении концентрации адсорбированных ионов предварительно определяли время установления равновесия в системе каолинит – раствор солей марганца, кобальта, никеля и цинка. Навеску адсорбента массой в 1 г помещали в 50 мл раствора соли с заданной концентрацией. Растворы перемешивали с целью установления сорбционного равновесия в течение 60 мин. Скорость перемешивания составляла 200 об/мин. Опыты проводили при температурах 298К, 318К, 333К.

Эксперименты повторяли трижды. Статистическая обработка полученных данных проводилась с применением критерия Стьюдента. Средняя квадратичная ошибка не превышала 5%. Анализ раствора на содержание ионов марганца, кобальта, никеля и цинка проводили комплексонометрическим титрованием.

Статическую адсорбционную емкость сорбента (А) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн.}}) \cdot V}{m},$$

где А – обменная емкость, ммоль/г; C_0 – исходная концентрация ионов металлов, ммоль/мл; $C_{\text{равн.}}$ – концентрация катиона металла при равновесии, ммоль/мл; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

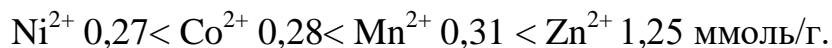
На основе расчетных данных были построены изотермы, которые в дальнейшем обрабатывались по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радускевича.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

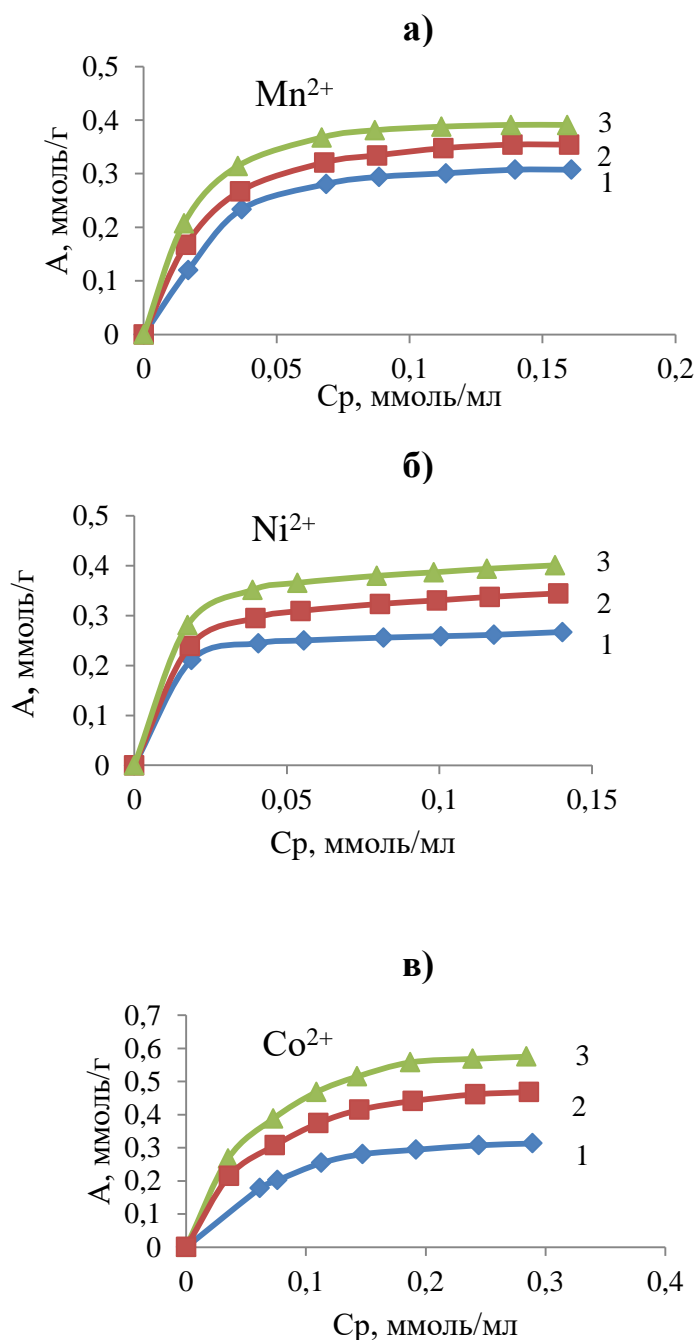
Полученные изотермы сорбции на исследуемых образцах каолинита катионов марганца, кобальта, никеля и цинка по классификации Гильса принадлежат к изотермам Ленгмюра [6, 7]. На рисунке 1 (а, б, в, г) приведены изотермы сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} при температурах, К: 298, 318, 333. На изотерме адсорбции марганца, цинка и никеля присутствует участок

Генри, который подтверждает сильное взаимодействие сорбата с поверхностью сорбента. Дальнейшее увеличение концентрации ионов в процессе сорбции исследуемых катионов металлов приводит к достижению состояния насыщения адсорбента. Вид изотерм соответствует о мономолекулярной сорбции.

Увеличение емкости каолинита наблюдается в следующем ряду ионов металлов:



Полученные экспериментальные данные показывают, что при температуре 298 К сорбент имеет максимальную адсорбционную емкость в отношении ионов цинка. Данное явление объясняется наличием двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратации и взаимодействию иона цинка с сорбентом [6].



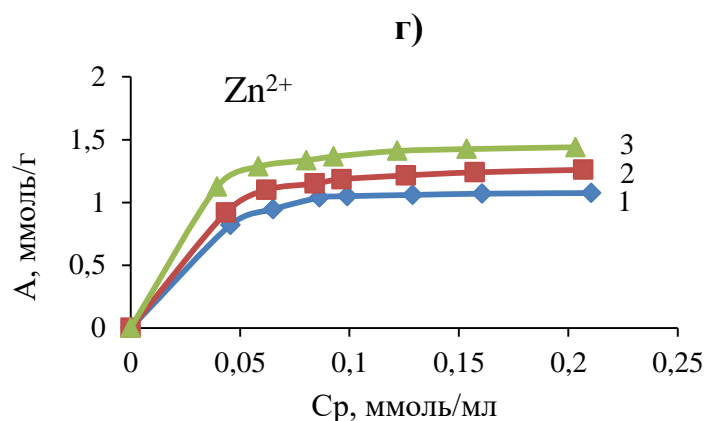
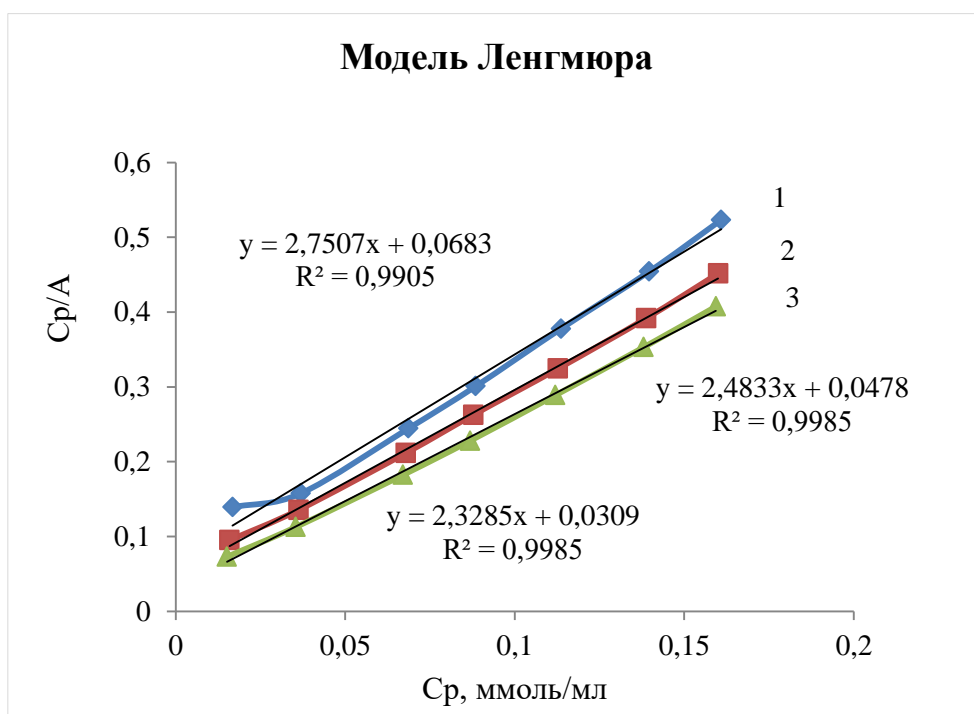


Рис. 1 (а, б, в, г). Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} (а), Co^{2+} (б), Ni^{2+} (в), Zn^{2+} (г) на природном каолините при температурах: 298 К (1), 318 К (2), 333 К (3).

Fig. 1 (а, б, в, г). Sorption isotherms of Mn^{2+} (а), Co^{2+} (б), Ni^{2+} (в), Zn^{2+} (г) ions on natural kaolinite at temperatures, 298 К (1), 318 К (2), 333 К (3).

Экспериментальные изотермы сорбции исследованных ионов из водных растворов были обработаны в рамках классических четырех моделей адсорбции: Ленгмюра [7], Фрейндлиха [7], Дубинина-Радушкевича [8, 9, 10] и Темкина [11] (табл. 1).

На рисунке 2 представлены линейные формы изотерм четырех моделей для ионов марганца при сорбции на каолините.



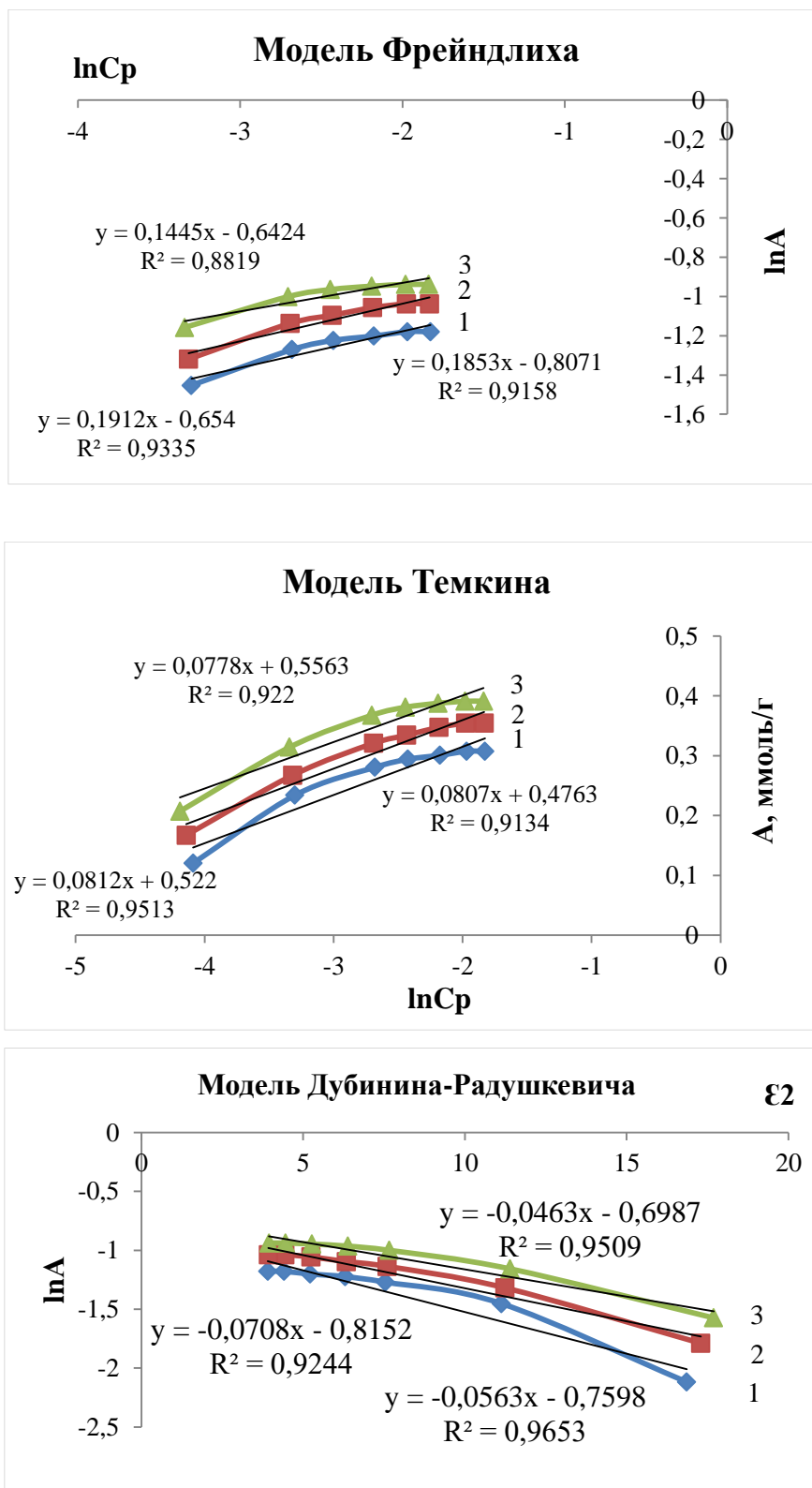


Рис. 2. Линеаризованные изотермы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича ионов марганца на природной форме каолинита при температурах: 298 К (1); 318 К (2); 333 К (3).

Fig. 2. Linearized isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich of manganese ions in the natural form of kaolinite at temperatures: 298K (1); 318 K (2); 333 K (3).

В таблице 1 представлены уравнения для моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича.

Таблица 1. Модели изотерм сорбции
Table 1. Sorption isotherm models

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Ленгмюра	$A = A_{\infty} \cdot \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$	(1)
	Линейная форма $\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K_L}$	(2)
Фрейндлиха	$A = K_L \cdot C_p^{1/n}$	(3)
	Линейное уравнение $\ln A = \frac{1}{n} \cdot C_p + \ln K_f$	(4)
Темкина	$A = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\alpha} \ln C_p$	(5)
	Линейная форма $A = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(K_T \cdot C_p)$	(6)
Дубинина-Радушкевича	$A(T) = A_{\infty}(T) \cdot \exp\{-k \cdot E^2\}$	(7)
	Линейная форма $\ln A(T) = \ln A_{\infty} - k \cdot E^2$	(8)

Примечание: A – сорбционная емкость, ммоль/г; A_{∞} – предельная сорбционная емкость монослоя, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация, ммоль/г; n , α , k – константы, найденные из опыта; ϵ – потенциал Поляни, кДж/моль, T – абсолютная температура, К.

Линейная изотерма позволяет графически определить постоянные параметры сорбционных изотерм. Рассчитанные значения постоянных уравнений приведены в таблице 2 и 3.

Анализ изотерм сорбции (рис. 1) и расчетных параметров модели Ленгмюра (табл. 2) показал, что предельная сорбционная емкость (A_{∞}) каолинита по отношению ко всем исследованным ионам возрастает с повышением температуры от 298 К до 333 К.

Из полученных данных по модели Ленгмюра необходимо отметить, чем больше константа сорбционного равновесия K_L , тем сильнее взаимодействие системы сорбент-сорбат [12]. По высоким значениям коэффициентов детерминации (0,999) сорбция всех исследованных ионов металлов хорошо описывается моделью Ленгмюра. Из этого следует, что сорбируемые ионы взаимодействуют с активными центрами сорбента, но ионы не взаимодействуют друг с другом. В связи с этим на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой. Константы Фрейндлиха K_f и n позволяют сравнивать активности сорбированных ионов. Значения данных констант определяются через тангенс угла наклона прямой и точку ее пересечения с осью ординат. Значение параметра n характеризует интенсивность процесса сорбции и является показателем неоднородности сорбционных центров [13]. В модели Темкина в монослое линейно снижается теплота сорбции частиц по мере заполнения слоя.

РАВНОВЕСНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ

Таблица 2. Обработка изотерм сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха

Table 2. Processing of isotherms of sorption of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ions according to Langmuir, Freundlich

Модель Ленгмюра												
Т, К	Mn^{2+}			Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}		
	A_{∞} , ммоль/г	K_L мл/г	R^2	A_{∞} , ммоль/г	K_L мл/г	R^2	A_{∞} , ммоль/г	K_L мл/г	R^2	A_{∞} , ммоль/г	K_L мл/г	R^2
298	0,364	40,44	0,999	0,392	14,9	0,999	0,28	100,9	0,999	1,16	78,27	0,996
318	0,403	52,83	0,999	0,572	16,92	0,999	0,37	172,6	0,999	1,38	60,5	0,998
333	0,43	77,6	0,999	0,695	18,57	0,997	0,43	290,5	0,999	1,54	81,38	0,999
Модель Фрейндлиха												
Т, К	Mn^{2+}			Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}		
	$\ln K_f$	n	R^2	$\ln K_f$	n	R^2	$\ln K_f$	n	R^2	$\ln K_f$	n	R^2
298	0,642	0,14	0,909	0,643	5,99	0,996	1,097	9,36	0,918	0,14	26,32	0,996
318	0,654	0,19	0,854	0,207	2,69	0,959	0,704	5,85	0,949	0,42	8,85	0,998
333	0,807	0,19	0,886	0,0003	2,63	0,949	0,568	6,21	0,923	0,53	10,75	0,999

Таблица 3. Обработка изотерм сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} по моделям Темкина и Дубинина-Радушкевича
Table 3. Processing of isotherms of sorption of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ions according to Temkin and Dubinin-Radushkevich models

Модель Темкина												
Т, К	Mn^{2+}			Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}		
	$\ln K_T$	α	R^2	$\ln K_T$	α	R^2	$\ln K_T$	α	R^2	$\ln K_T$	α	R^2
298	5,95	12,50	0,913	4,90	11,24	0,996	12,76	40,0	0,934	8,71	6,37	0,780
318	6,44	12,35	0,951	5,07	7,87	0,984	9,12	20,4	0,969	8,06	4,98	0,889
333	7,22	12,99	0,922	5,17	6,79	0,976	9,50	18,5	0,947	9,69	5,46	0,892
Модель Дубинина-Радушкевича												
Т, К	Mn^{2+}			Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}		
	$\ln A_\infty$	k , ммоль/кДж	R^2	$\ln A_\infty$	k , ммоль/кДж	R^2	$\ln A_\infty$	k , ммоль/кДж	R^2	$\ln A_\infty$	k , ммоль/кДж	R^2
298	0,815	0,07	0,924	0,22	0,093	0,996	1,23	0,019	0,918	0,106	0,010	0,970
318	0,759	0,06	0,965	0,64	0,088	0,978	0,99	0,030	0,949	0,324	0,027	0,985
333	0,698	0,05	0,996	1,15	0,086	0,992	0,78	0,028	0,923	0,490	0,031	0,932

Для определения механизма сорбции использовали модель Дубинина-Радушкевича. Данная модель основана на теории Поляни. Изотермы сорбции, построенные в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича, позволяют определить константы уравнения A_{∞} и k . Обработка изотерм сорбции дает возможность определить природу адсорбционных сил.

Кроме этого модель Дубинина-Радушкевича используется для расчета свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k^{-0,5}). [14].$$

Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свободная энергия адсорбции по параметрам модели Дубинина-Радушкевича
Table 4. Free energy of adsorption according to the parameters of the Dubinin-Radushkevich model

Ион сорбата	k, моль ² /кДж			E, кДж/ммоль			ΔG, кДж/ммоль		
	298 К	318 К	333 К	298 К	318 К	333 К	298 К	318 К	333 К
Mn ²⁺	0,07	0,056	0,046	2,70	2,99	3,30	-9,17	-9,84	-10,78
Co ²⁺	0,093	0,088	0,086	2,32	2,38	2,41	-7,01	-7,24	-8,85
Ni ²⁺	0,019	0,03	0,028	5,13	4,08	4,22	-11,42	-12,76	-13,90
Zn ²⁺	0,01	0,027	0,031	7,09	4,31	4,02	-10,16	-10,80	-10,90

Известно [15], что если значение свободной энергии (E) находится в интервале от 8 до 16 кДж/моль, то сорбционный процесс протекает по ионообменному механизму. При значении величины E меньше 8 кДж/моль процесс характеризуется как физическая сорбция. Результаты представленные в таблице 4 показывают, что все значения E для всех исследуемых ионов находятся в интервале от 2,32 до 7,09 кДж/моль, что свидетельствует о преобладании ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий в механизме сорбции.

Процесс сорбции ионов тяжелых металлов зависит от температуры. Изменение температуры способствует изменению термодинамических параметров ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , которые объясняют механизм сорбционного процесса. Зная константу равновесия K_L можно рассчитать энергию Гиббса процесса сорбции по уравнению [16]:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_L$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; K_L - константа равновесия.

Термодинамические функции дают важную информацию о сорбционном процессе. Энергия Гиббса ΔG^0 определяет возможность протекания реакции. Если ΔG^0 имеет отрицательное значение, то процесс протекает самопроизвольно. Расчет термодинамических функций проводили с применением уравнения изотермы и изобары в интегральном виде. Изостерический метод расчета теплоты сорбции основан на применении уравнения Клаузиуса-Клапейрона [17]:

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \text{ при } A = \text{const}$$

где C – равновесная концентрация, ммоль/мл; T – температура, К; ΔH – изостерическая дифференциальная теплота сорбции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль; A – сорбционная емкость, моль/г.

По рассчитанным значениям ΔG и ΔH определяли значения ΔS по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Рассчитанные термодинамические функции сорбционного процесса на основе экспериментальных данных представлены в таблице 5.

Таблица 5. Термодинамические функции сорбции исследуемых ионов металлов

Table 5. Thermodynamic functions of sorption of the studied metal ions

Постоянные Лэнгмюра, термодинамические функции	298 К	312 К	333 К
Mn²⁺			
A_{∞} , ммоль/г	0,36	0,40	0,43
ΔG , кДж/моль	-9,17	-9,84	-10,78
ΔH , кДж/моль	2,08		
ΔS , Дж/моль·К	37,7	37,5	38,6
Co²⁺			
A_{∞} , ммоль/г	0,39	0,57	0,70
ΔG , кДж/моль	-7,01	-7,24	-8,85
ΔH , кДж/моль	11,27		
ΔS , Дж/моль·К	67,48	57,47	55,55
Ni²⁺			
A_{∞} , ммоль/г	0,28	0,37	0,43
ΔG , кДж/моль	-11,42	-12,76	-13,90
ΔH , кДж/моль	14,55		
ΔS , Дж/моль·К	8,86	16,18	19,22
Zn²⁺			
A_{∞} , ммоль/г	1,16	1,38	1,54
ΔG , кДж/моль	-10,16	-10,80	-10,90
ΔH , кДж/моль	2,91		
ΔS , Дж/моль·К	40,01	41,09	41,47

Для изотерм сорбции энергетическая составляющая сорбции ΔH имеет положительные значения и отрицательные ΔG , уменьшающиеся с ростом температуры в интервале 298–333 К, означает, что процесс сорбции исследуемых металлов на каолините носит эндотермический характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} на природном каолините Кыштымского месторождения были изучены равновесные и термодинамические характеристики в интервале температур 298–333К. Установлено, что экспериментальные изотермы относятся к типу Ленгмюра. Математически подтверждено, что модель Ленгмюра лучше других описывает равновесные данные сорбции, что подтверждено коэффициентами детерминации (0,999).

Экспериментально установлен ряд значений предельной сорбционной емкости при температуре 298 К:

$$Ni^{2+} 0,27 < Co^{2+} 0,28 < Mn^{2+} 0,31 < Zn^{2+} 1,25 \text{ ммоль/г.}$$

Высокая сорбционная способность по отношению к ионам цинка обусловлена сочетанием электростатического притяжения и взаимодействия данного иона с поверхностью сорбента.

Определены термодинамические функции характеризующие сорбцию как самопроизвольный, эндотермический процесс, сопровождающийся увеличением энтропии на границе раздела фаз сорбент-раствор, что согласуется с механизмом вытеснения гидратированных ионов с поверхности и их закрепления на активных центрах каолинита.

Полученные данные позволяют рекомендовать каолинит Кыштымского месторождения в качестве эффективного, доступного, экологически безопасного сорбента для очистки водных объектов с высоким содержанием иона цинка и других исследуемых ионов на промышленных предприятиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Зайцев В. А. (2013). *Промышленная экология: учеб. пособие* М.:БИНОМ.
2. Алыков Н. М., Павлова А.В., Нгуэн Кхань Зуй (2010). Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов. *Безопасность жизнедеятельности*. (4), 17–20.
3. Левкин Н. Д., Комиссаров М. С., Мухина Н. Е. (2012). Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства. *Безопасность жизнедеятельности*. (12), 45–48.
4. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. (2017). *Метрологические основы аналитической химии*. Москва.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. (1970). *Комплексонометрическое титрование*. М.: Химия.
6. Парфит Г., Рочестера Г.(1986). *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел*. М.: Мир.
7. Волкова В. А. (2015). *Теоретические основы охраны окружающей среды*. СПб.: Лань.
8. Толмачев А. М. (2012). *Адсорбция газов, паров и растворов*. М.: Граница.
9. Дубинин М. М. (1982). Поверхность и пористость адсорбентов. *Успехи химии*. 7, 1065–1074.

10. Радужкевич Л. В. (1970). *Основные проблемы физической адсорбции*. М.: Наука.
11. Шумилова М. А. (2024). Применение моделей адсорбции при исследовании поглощения ионов никеля почвой. *Теоретическая и прикладная экология*. (3), 45–53. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2024-3-045-053>.
12. Салтыкова С. Н., Карапетян К. Г., Коршунов А. Д., Назаренко М. Ю., Дорош И. В. (2024.) Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 24(6), 1003–1014. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>.
13. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. (2009). *Сорбционные свойства почв. Адсорбция*. Тула: Гриф и К.
14. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Родионова М. В., Модина Е. А. (2009). Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие. *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*. 52(3), 27–31.
15. Цивадзе А. Ю., Русанов А. И., Фомкин А. А. (2011). *Физическая химия адсорбционных явлений*. М.: Граница. 304.
16. Фролов Ю. Г. (1982). *Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: Химия.
17. Карнаухов А. П. (1999). *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. Новосибирск: Наука. 469.

References:

1. Zaitsev V. A. (2013). *Industrial ecology: textbook*. М.: BINOM.
2. Alykov N. M., Pavlova A. V., & Nguyen Khanh Zuy (2010). Sorption removal of heavy metal ions from water. *Life Safety*. (4), 17–20.
3. Levkin N. D., Komissarov M. S., & Mukhina N. E. (2012). Sorption treatment of wastewater from galvanic production. *Life Safety*. (12), 45–48.
4. Garmash A. V., & Sorokina N. M. (2017). *Metrological foundations of analytical chemistry*. Moscow.
5. Schwarzenbach G., & Flaschka G. (1970). *Complexometric titration*. Moscow: Chemistry.
6. Parfit G., & Rochester G. (1986). *Adsorption from solutions on the surface of solids*. Moscow: Mir.
7. Volkova V. A. (2015). *Theoretical foundations of environmental protection*. St. Petersburg: Lan.
8. Tolmachev A. M. (2012). *Adsorption of gases, vapors and solutions*. Moscow: Granitsa.
9. Dubinin M. M. (1982). Surface and porosity of adsorbents. *Advances in Chemistry*. 7, 1065–1074.
10. Radushkevich L. V. (1970). *Basic problems of physical adsorption*. Moscow: Nauka.
11. Shumilova M. A. (2024). Application of adsorption models in the study of nickel ion absorption by soil. *Theoretical and Applied Ecology*. (3), 45–53. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2024-3-045-053>.
12. Saltykova S. N., Karapetyan K. G., Korshunov A. D., Nazarenko M. Yu., & Dorosh I. V. (2024.) Sorption of nickel ions by ash residues of oil shale of the Leningrad deposit. *Sorption and chromatographic processes*. 24(6), 1003–1014. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>.
13. Sokolova T. A., & Trofimov S. Ya. (2009). Sorption properties of soils. *Adsorption*. Tula: Grif i K.

14. Nikifirova T. Ye., Kozlov V. A., Rodionova M. V., & Modina Ye. A. (2009). Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components. *Izv. Vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 52(3), 27–31.
15. Tsivadze A. Yu., Rusanov A. I., & Fomkin A. A. (2011). *Physical chemistry of adsorption phenomena*. M.: Border. 304.
16. Frolov Yu. G. (1982). *Surface phenomena and disperse systems*. Moscow: Chemistry.
17. Karnaukhov A. P. (1999). *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. Novosibirsk: Science. 469.



Инновационные подходы к минимизации рисков, связанных с накоплением бурового шлама. Обзор

Р. А. Исмаилова¹✉, Э. Н. Алиев¹, С. А. Герайбейли,² Ф. С. Гахраманова¹

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

²Азербайджанский Государственный университет Нефти и Промышленности. Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 23.03.2026 г.; после доработки: 11.05.2026 г.; принята в печать: 29.05.2026 г.

Аннотация – На всех этапах жизненного цикла бурового шлама, начиная с добычи нефти и заканчивая его транспортировкой и утилизацией, происходит воздействие на окружающую среду, которое имеет значительные экологические последствия. Это воздействие включает в себя влияние на климатическую систему через выбросы, связанные с разложением бурового шлама, а также недостатки в технологиях его обработки и утилизации. Вопросы минимизации воздействия на окружающую среду требуют создания эффективного управления для снижения рисков, связанных с катастрофическим накоплением бурового шлама. В статье представлены инновационные системы, демонстрирующие возможность управления процессом бурения нефтяных скважин, и как это ни парадоксально, с привлечением бурового шлама. Рассмотрены примеры новых технологий, альтернативных традиционным способам обработки бурового шлама, позволяющих осуществить выбор эффективных направлений его утилизации: флюидной экстракции в сверхкритических и критических состояниях экстрагента, плазменной обработки, фильтрации бурового раствора.

Ключевые слова: буровой раствор, буровой шлам, риски накопления, управление отходами бурения, обработка, инновации.

Technologies for elimination of chemical hazards

Innovations in Mitigating the Risks from Drill Cuttings Accumulation. A Review

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

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

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

Received: March 23, 2026 Received: May 11, 2026; Accepted May 29, 2026

Abstract – The life cycle of drill cuttings across all stages – from oil production and transportation to disposal – leaves an ecological footprint that causes serious harm to society. This includes impacts on

climate change due to environmental emissions associated with decomposition, as well as inefficient treatment and disposal technologies. Minimizing environmental impact requires the establishment of effective management strategies to mitigate risks associated with the catastrophic accumulation of drill cuttings. This article presents innovative systems demonstrating the feasibility of managing the oil well drilling process by, paradoxically, utilizing the drill cuttings themselves. The study examines examples of new technologies that serve as alternatives to traditional processing methods, enabling the selection of efficient disposal pathways: supercritical and critical fluid extraction, plasma treatment, and drilling mud filtration.

Keywords: drilling fluid, drill cuttings, accumulation risks, separation, drilling-waste management, processing.

ВВЕДЕНИЕ

В современном обществе нефть занимает центральное место в производстве различных потребительских товаров. Однако каждый этап жизненного цикла нефти, от бурения до переработки и транспортировки, сопровождается экологическими последствиями, которые могут нанести вред окружающей среде и негативно сказаться на условиях существования человека, флоры и фауны.

Основными отходами нефтегазодобывающей промышленности по массе являются отходы, образующиеся в результате бурения, содержащие от 5% до 20% сырой нефти.

На первом этапе жизненного цикла нефти, когда создаются скважины, буровые растворы (БР) играют важную роль в эффективности процесса бурения. Они необходимы для смазывания бурового долота, поддержания гидростатического давления в скважине, контроля пластового давления и извлечения бурового раствора, содержащего обломки породы, на поверхность. В результате этого процесса отделяется твердая фаза – буровой шлам. С другой стороны использование БР в процессе бурения сопровождается образованием таких отходов как отработанный буровой раствор, буровой шлам и буровые сточные воды. Эти отходы возникают в результате промывки бурового оборудования и буровой площадки [1–3].

Буровые шламы представляют собой многокомпонентную смесь, содержащую те же химические элементы, частицы и глинистые минералы, что и буровые растворы. В составе шлама присутствуют тяжёлые металлы (Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Zn), остатки полимерных добавок, углеводороды, водорастворимые ионы (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}), проникающие из пластовых вод и буровых растворов. В зависимости от расположения скважины, используемого бурового раствора и технологии бурения состав бурового шлама в среднем может варьироваться до значений: нефтепродукты 7%, соединения тяжёлых металлов 6%, минеральные соли 16,8% [4, 5]. Многие ученые указывают на негативное воздействие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержащихся в буровом шламе, на природу. Эти вещества опасны из-за своих канцерогенных и мутагенных свойств [6, 7, 8].

БР, содержащие углеводороды нефти, эффективны при глубоком бурении и в сложных геологических условиях. Однако отработанные буровые растворы,

включая ароматические углеводороды, парафины, олефины и нафтены, соли и тяжелые металлы, выносимые на поверхность вместе с буровым шламом, становятся токсичными загрязнителями. Летучие органические соединения углеводородов нефти, такие как бензол, этилбензол, толуол, и ксилол из-за испарения в атмосферу загрязняют воздух вблизи места бурения и представляют опасность для здоровья человека [9]. Контакт БР с почвой, грунтовыми водами и растениями может вызвать серьезные изменения в экосистемах и представлять опасность для живых организмов, как в наземной, так и в морской среде [10].

Увеличение спроса на нефть требует увеличения количества скважин, что приводит к росту буровых отходов. Это, в свою очередь, усиливает парниковый эффект, вызывает кислотные дожди и представляет угрозу для биоразнообразия из-за ухудшения качества и загрязнения водных ресурсов, включая грунтовые воды.

Высокое содержание общих углеводородов, даже в буровом растворе на водной основе, достигающее в некоторых образцах более 7 г/кг, а также превышение установленных норм содержания ПАУ способны нанести вред здоровью людей [11].

Присутствие в буровых отходах малого количества загрязнений может привести к ошибочному заключению об отсутствии вреда. Тем не менее, важно учесть, что присутствующие вредные включения, даже в малом количестве, могут проявить синергетический эффект, взаимодействуя друг с другом и нанести вред здоровью человека [12].

Отходы бурения, состоящие из бурового раствора и шлама, занимают второе место по объему среди отходов в нефтедобывающей отрасли. Например, норвежская нефтегазовая промышленность в 2016 году произвела 530000 тонн отходов, из которых 260000 тонн составляли буровые отходы, в основном шлам, загрязненный буровым раствором [13].

Отчеты Международной ассоциации производителей нефти и газа (IOGP) свидетельствуют об увеличении объема выбросов бурового шлама, загрязненного буровым раствором на углеводородной основе в море в различных регионах, включая Европу, Азию, Северную и Южную Америку, а также Океанию в период с 2019 по 2023 год. В этот период общий объем выброса увеличился более чем вдвое, с $6491 \cdot 10^3$ до $14493 \cdot 10^3$ тонн [14]. Большой объем выбросов буровых отходов представляет серьезную экологическую проблему.

Важность вопроса снижения экологической опасности, связанной с накоплением буровых отходов, вызывает повышенный интерес к публикациям по теме «буровые отходы». Результат поиска в базе данных Web of Science в период с 2010–2021 гг. показал, что ежегодно по этой теме публикуется в среднем 10 исследований [15]. Публикации рассматривают широкий круг вопросов, направленных на снижение экологических рисков. Они затрагивают множество проблем, связанных с геологическими условиями, технологиями бурения, составами буровых растворов, многокомпонентностью бурового шлама, методами его обработки и утилизации, а также со многими другими факторами.

Количество публикаций по странам за указанный период представлено на рисунке 1.

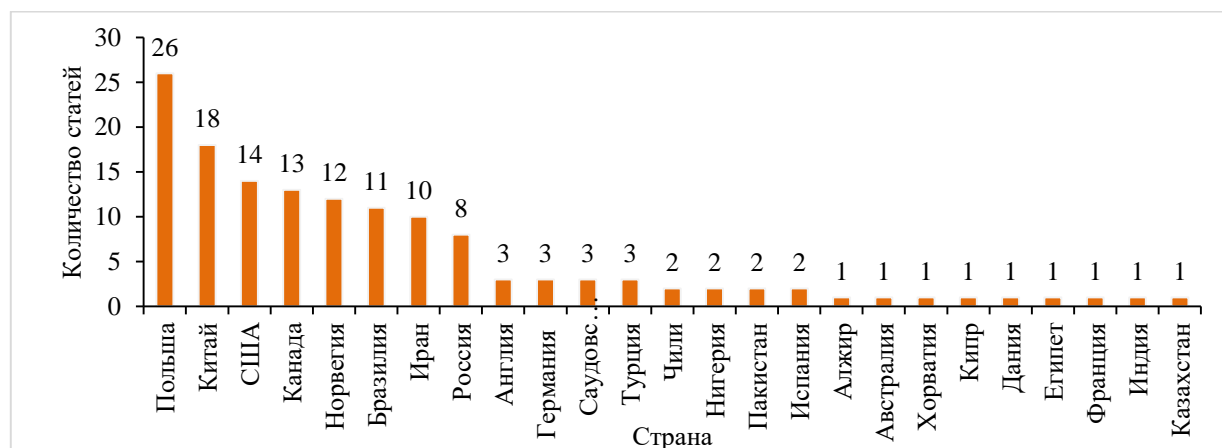


Рис. 1. Количество статей, опубликованных странами по темам «буровые отходы» или «отходы бурового раствора» в период 2010–2021 гг.

Fig. 1. Number of articles published by countries on the topics of 'drilling waste or drilling mud waste in the period 2010–2021.

Анализ жизненного цикла буровых отходов позволяет выбрать наиболее важные направления по управлению отходами. Приоритетным направлением является минимизация их воздействия в таких категориях как «Токсичность для человека», «Изменение климата», «Истощение ископаемого топлива» [16].

В связи с этим управление отходами, образующимися в процессе добычи нефти, следует рассматривать как ключевой аспект для снижения потенциальных экологических рисков. Это необходимо для обеспечения устойчивого и ответственного функционирования нефтегазовых проектов, а также для гарантии их надежной эксплуатации. Правильно выбранный вариант управления отходами на всех этапах нефтедобычи, с учетом современных технологий и оборудования, позволит смягчить антропогенное воздействие на окружающую среду [17].

В данном контексте целью настоящей статьи является ознакомление научного сообщества с актуальными направлениями инновационных технологий, касающихся использования бурового шлама в процессе бурения и оптимизации существующих методов его обработки.

РОЛЬ БУРОВОГО ШЛАМА В УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССОМ БУРЕНИЯ

Управление отходами нефтедобычи включает в себя все действия, которые обеспечивают момент выхода породы и бурового раствора на поверхность и последующую утилизацию, включающую превращение в безопасный продукт или захоронение. Буровой шлам, являющийся побочным продуктом бурения, представляет собой значительный объем отходов, требующий тщательного подхода к его утилизации. Для решения этой проблемы необходимо совершенствование существующих технологий или разработка инновационных методов, направленных на минимизацию

экологического ущерба. В то же время, буровой шлам играет важную роль в управлении процессами нефтедобычи, особенно на этапе бурения.

ОЦЕНКА УДЕРЖИВАЕМОГО КОЛИЧЕСТВА НЕФТИ В БУРОВОМ ШЛАМЕ

В связи с тем, что создание любых проектов начинается с прогнозирования, а процесс бурения является восходящим этапом разработки скважин, представляется интересным в первую очередь обратить внимание на прогнозирование при выборе нефтегазовых месторождений в сочетании с бурением.

Прогнозирование выбора нефтегазовых месторождений для разработки основано на оценке породы нефтяного бассейна, отправной точкой которой является определение содержания органического углерода. Глубина залегания и порой сложные условия бурения ограничивают отбор керна исследуемого нефтяного бассейна (материнского). Новый подход к обоснованию выбора месторождения для разработки основан на изучении бурового шлама, выносимого на поверхность, на содержание общего органического углерода.

Учитывая, что в процессе бурения используемый буровой раствор на нефтяной основе содержит дизельное топливо, окисленный асфальт и другие соединения органического углерода, результаты исследования могут привести к серьезным отклонениям от истинных значений запаса нефти. С учетом этого факта предлагаемое изобретение [18] включает следующие последовательные действия:

- определение содержания органического углерода в пробе бурового шлама из стандартной скважины и исследуемой скважины, загрязненной буровым раствором;
- обработка полученных данных для построения идентификационной диаграммы, оценивающей достоверность результата;
- получение на основе идентификационной диаграммы корректирующей формулы для контроля достоверности результата обработки;
- корректировка с помощью полученной формулы количества общего углерода в буровом шламе исследуемой скважины.

Пример идентификационной диаграммы представлен на рисунке 2.

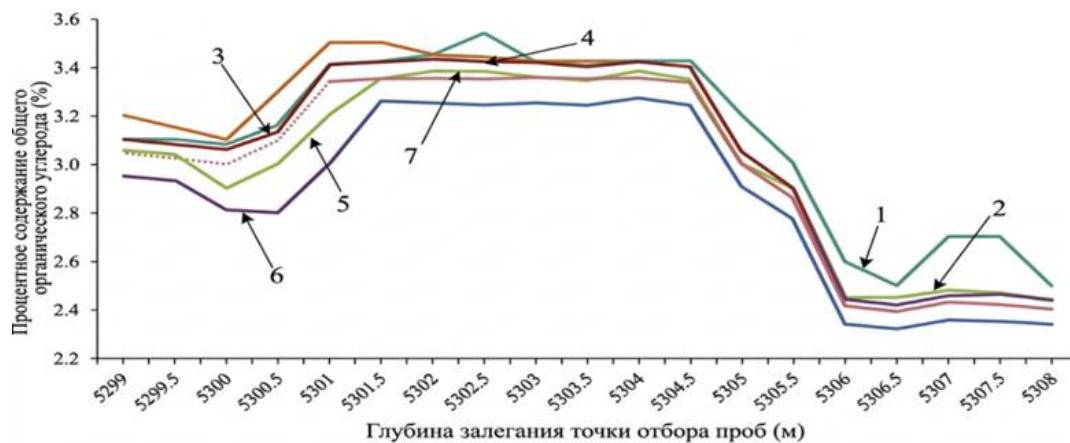


Рис.2. Диаграмма определения содержания общего органического углерода.

Fig. 2. Total organic carbon content identification diagram.

Диаграмма представляет собой двухмерный линейный график общего содержания органического углерода, основанный на данных измеренных и преобразованных блоком сбора данных, в образцах керна материнской скважины и бурового шлама, обработанных разными способами:

- 1 – промытые дистиллированной водой распылением под давлением;
- 2 – промытые горячей дистиллированной водой под давлением;
- 3 – замоченные и промытые дистиллированной водой;
- 4 – многократно замоченные и промытые дистиллированной водой;
- 5 – замоченные в техническом спирте (метанол) на 30 мин и промытые дистиллированной водой;
- 6 – замоченные в техническом спирте (метанол) в течении 5 часов и промытые дистиллированной водой;
- 7 – образцы керна материнской скважины.

Метод позволяет точно определять общее содержание органического углерода в породах даже в сложных геологических условиях и сверхглубоких скважинах.

Контроль содержания нефти также необходим непосредственно в самом процессе бурения. На данном этапе была разработана система визуализации для обнаружения нефти в буровом шламе, включающая источник ультрафиолетового излучения, адаптированный для облучения объема пробы, который взаимодействует с сырой нефтью, содержащейся в буровом шламе, и способен генерировать флуоресцентное фотонное излучение в видимой области электромагнитного спектра [19]. Флуоресценция сырой нефти обусловлена наличием ароматических соединений и сопряженных полиенов с π -электронами. На рисунке 3 представлена схема системы визуализации бурового раствора.



Рис. 3. Диаграмма системы визуализации бурового раствора.

Fig. 3. Diagram of the drilling visualization system.

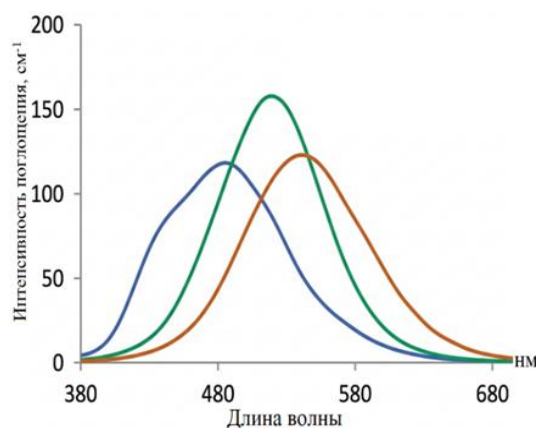


Рис. 4. Электромагнитные спектры функциональных групп сырой нефти.

Fig. 4. Electromagnetic spectra of crude fluid oil functional groups.

Система содержит источник УФ-излучения, состоящий из УФ-светодиода и оптического полосового фильтра, который фильтрует УФ-излучения,

пропуская излучения заданного диапазона в объем образца, расположенного на подложке. Система камер включает датчик изображения и объектив для захвата изображения исследуемого образца. Между системой камер и местом расположения образца может быть расположен оптический фильтр. Система визуализации также включает источник белого света, показания которого используют для корреляции при обработке изображений для определения количества нефти в исследуемом образце бурового шлама.

Под воздействием ультрафиолетового излучения зарегистрированные электромагнитные спектры в диапазоне 380–680 нм, отражающие возбужденные электроны функциональных групп, связанных с сырой нефтью в шламе, показаны на рисунке 4.

В спектре широкополосное излучение в видимой области обусловлено перекрывающимся излучением от различных флуорофоров, присутствующих в образце. При включенном УФ-светодиоде (и выключенном источнике белого света) система камер может быть настроена на захват изображения видимых фотонов, испускаемых при флуоресценции образца. При исследовании образцов разных пород цвет отображенных электромагнитных спектров меняется.

Выносимый на поверхность буровой шлам подлежит обработке разными приемами для последующей утилизации. Количество нефти, которое может содержаться в шламе после обработке должно соответствовать существующим нормативным стандартам. Измерение количества удерживаемой нефти лабораторным способом требует большой затраты времени и не обеспечивает точность измерения.

Установлены нормативные стандарты максимального количества нефти, которое может удерживаться в буровом шламе после его утилизации. В настоящее время количество удерживаемой нефти измеряется вручную путем нагревания или сжигания образца бурового шлама в реторте на буровой площадке или в лаборатории. Повысить эффективность оценки количества удерживаемой нефти в буровом шламе предлагается устройством, позволяющим провести измерение непосредственно при бурении скважины [20]. На рисунке 5 представлена система, позволяющая оценить количество нефти, удерживаемое в шлаке.

Бурение скважины 1 осуществляют с помощью установки 2, включающей бурильную трубу 3 с долотом 4 на конце бурильной трубы. Поток бурового раствора 6, после отработки с уносящимся шламом 7 через блок 5 по трубе 3 направляют по линии отвода 8 в систему обработки шлама 10. Клапан 9 регулирует подачу бурового раствора. Отделенный шлам по винтовому конвейеру 11 направляют в контейнер 12 для сбора шлама. Отделенную жидкость 12 транспортируют через ЯМР-прибор 13 с радиочастотной антенной 14, для измерения количества нефти. Электронная схема ЯМР 15 управляет ЯМР-прибором 13, включает подачу электрического тока на катушку 16, передачу радиочастотного импульса через антенну 14, прием ЯМР-сигнала в ответ на переданный радиочастотный сигнал, обработку ЯМР-сигнала для определения постоянной времени продольной релаксации/или постоянной

времени поперечной релаксации T_2 , а также вывод сигнала удержания нефти 17, который коррелируется с количеством нефти, удерживаемого буровыми отходами 11, на основе ЯМР-сигнала.

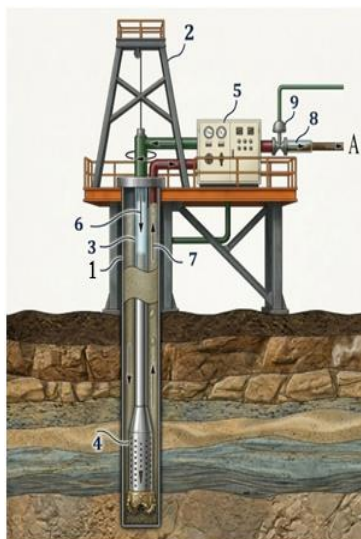


Рис. 5. Схема оценки количества нефти в буровом шламе.

Fig. 5. Scheme for estimating the amount of oil in drilling mud.

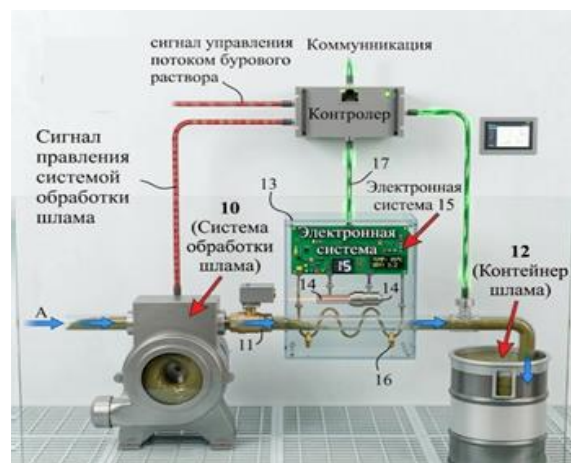


Рис. 5а. Сигнал управления.

Fig. 5a. Control signal.

Корреляция ЯМР-сигнала с количеством удерживаемой нефти может быть определена путем анализа, опыта и/или испытаний с использованием эталонных стандартов, имеющих известные характеристики. Если измеренное значение превышает пороговое значение удерживаемой нефти, автоматически меняют параметры обработки шлама перед утилизацией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ СКВАЖИНЫ

Обычно определение глубины скважины связано с гидравликой бурового раствора в скважине, точного времени задержки обратного потока раствора в затрубное пространство, гравитационным накоплением обломков и прочего. Качество традиционных методов определения глубины как правило низкое. Предложенная система определения глубины скважины [21] по идентификации шлама из бурового раствора, выносимого на поверхность, позволяет улучшить интерпретацию зон пласта.

Система предусматривает наличие маркирующего узла для подачи возвратного (отработанного) бурового раствора, выбуренной породы и идентифицирующих наночастиц с уникальными флуоресцентными спектрами, способных прикрепиться к обломкам буровой породы. Например, с помощью адапторных процессоров по определению времени поступления отработанного раствора с «мечеными» наночастицами и их идентификации можно судить о глубине пластов. Пример образования наночастиц в процессе полимеризации стирола с участием «меченных» флуоресцентных изотианатов (FITC), показан на рисунке 6.

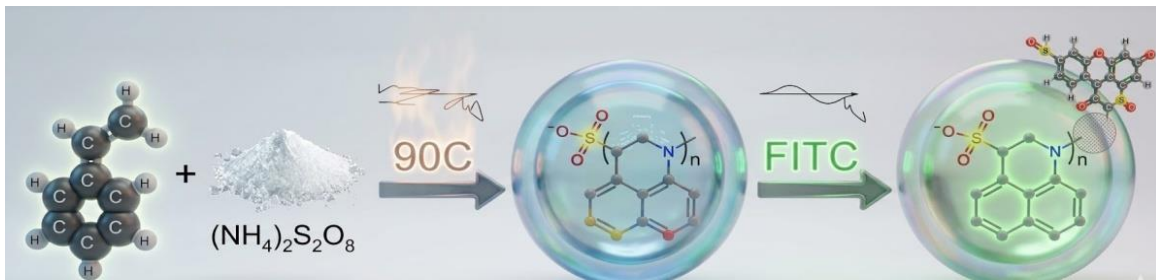


Рис. 6. Метод идентификации выбуренной породы.

Fig. 6. Method for determining cuttings.

Реализация системы определения глубины скважины представлена на рисунке 7.

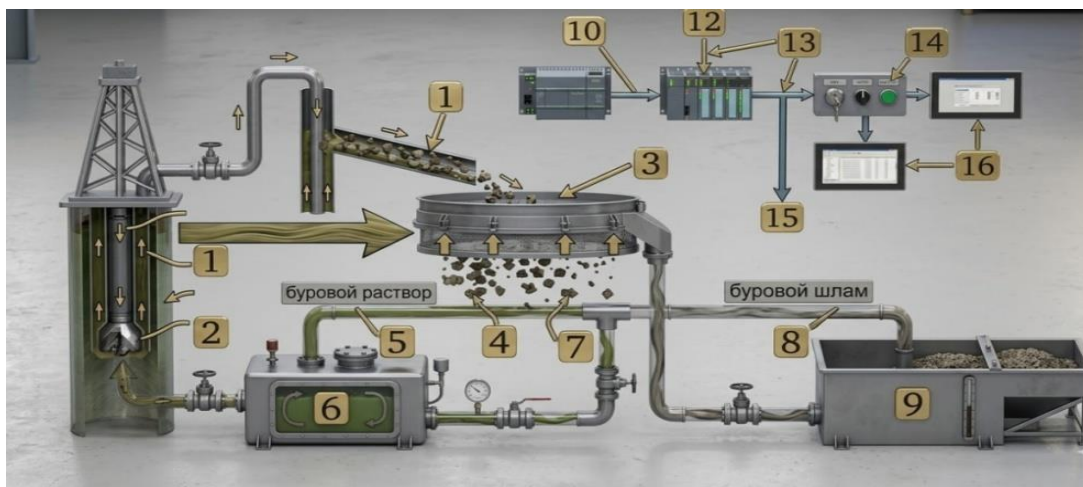


Рис.7. Система определения глубины скважины.

Fig. 7. Well depth determination system.

Возвратный буровой раствор 1 из скважины 2 направляют в систему вибрационного фильтрования 3. Отделенная жидкая фаза 4 по жидкостному каналу 5 поступает в резервуар для бурового раствора 6, используемого для циркуляционной подачи во внутреннюю трубу 7 скважины 2, а буровой шлам по каналу 8 направляют в яму 9 на утилизацию. Над системой вибрационного грохота 3 расположено устройство 10 для фиксации изображения шлама с наночастицами. Изображение через канал связи 11 подается в систему управления 12, включающую контролер искусственного интеллекта с двумя различными нейронными сетями. Первая сеть определяет флуоресцентные спектры наночастиц и передает их по каналу 13 в систему бурового раствора 14, а вторая система через канал 15 связана с системой высвобождения наночастиц 16, содержащей несколько контейнеров с выпускными клапанами для различных партий шлама, отличающимися уникальными флуоресцентными спектрами. При получении сигнала с системы управления 12 клапаны контейнеров открываются для сбора отделенных наночастиц в системе бурового раствора 14 для повторной подачи раствора во внутреннюю трубу 7 скважины 1.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

Для безопасного и эффективного бурения важен контроль содержания ультрадисперсных частиц в циркулирующем буровом растворе. Наращивание их в процессе бурения может отрицательно повлиять на такие важные параметры бурового раствора как химический состав, гранулометрический состав, плотность жидкости и реологию, влияющие на эксплуатационные характеристики: увеличение крутящего момента долота, снижение скорости проходки, потеря бурового раствора, застревание труб и нанесение ущерба окружающей среде.

Контролируемое воздействие относительно ПАВ и добавок, входящих в состав буровых отходов, оказывает система [22], основанная на их термической деградации и разложении при повышении температуры и давления жидкой фазы. Разработанная система и графики давления и глубины на примере подаваемой суспензии, плотность которой составляет 1,47 кг/л, показана на рисунке 8.

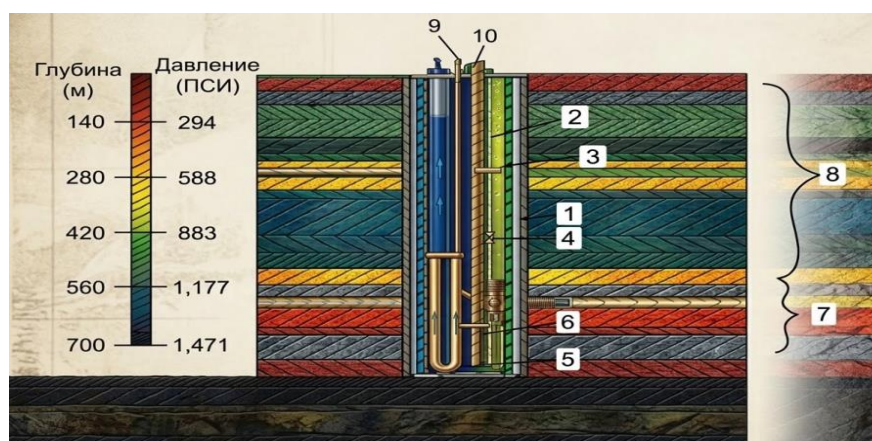


Рис.8. Система термической деградации отработанного бурового раствора.

Fig. 8. Thermal degradation system for waste drilling mud.

Внутри обсадной колонны 1 расположены наружная труба 2 и внутренняя труба 3, в которую подается отработанный буровой раствор. Отработанный раствор возвращается через затрубное пространство 4. На дне скважины в зоне гидротермальной дестабилизации 7 суспензия нагревается с помощью нагревательного элемента 5 с электрическим кабелем 6 до требуемой температуры для разделения отработанного раствора на масляную и водную фазы. Поток разделенных продуктов поступает в зону коалесценции 8, в которой происходит передача тепла между нагретым потоком и буровым раствором 9, поступающим из верхней части скважины 11. В зоне коалесценции содержащиеся в потоке продуктов разделения ультрадисперсные частицы за счет сил межмолекулярного притяжения при соприкосновении агрегируют, что приводит к устранению дисперсности. Поток продуктов 10 выводится на поверхность по межтрубному пространству. Система обеспечивает эффективное разделение отработанного раствора на нефть, воду и твердые вещества.

Использование предложенной системы позволит тщательно контролировать содержание буровых твердых частиц в циркулирующем буровом растворе, уменьшить процесс флокуляции и расслоение твердых частиц, присутствующих в буровом растворе. Буровые растворы на углеводородной и синтетической основе демонстрируют замечательную стабильность и устойчивость к флокуляции и расслоению, повышая тем самым эффективность буровых работ.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ БУРЕНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ CO₂

Обеспечение работы двигателя бурового долота связано со сжиганием топлива генераторами CO₂ в окружающую среду. Поскольку количество выделенного CO₂ пропорционально количеству потребляемого топлива, оптимизация различных параметров бурения, направлена на снижение его расхода, способствуя уменьшению загрязнения атмосферы.

Оптимизацию параметров бурения, снижающих выброс CO₂, предлагается осуществлять по схеме [23]:

- измерение серии механических параметров бурения и характеристика бурового раствора;
- определение индекса очистки скважины на основе концентрации бурового раствора в кольцевом зазоре (ССА) и индекса несущей способности;
- оценка гидравлического давления в скважине и в буровом долоте на основе измеренных параметров;
- расчет выбросов CO₂ в процессе бурения, исходя из удельной энергии бурения;
- определение параметров бурения, сводя к минимуму удельную энергию бурения и расчетные выбросы CO₂.

Один из вариантов мониторинга и оценки для снижения выброса CO₂ включает определение индекса очистки скважины (X), зависящий от концентрации бурового шлама в затрубном пространстве (ССА) и индексе несущей способности (ССИ) по формулам:

$$x = \frac{CCI + CCA}{CCI - CCI \cdot CCA} \quad (1)$$

$$CCA = 0.0014 \frac{ROP \cdot OH^2}{GPM} \quad (2)$$

$$CCI = \frac{EMW \cdot K \cdot V_{ann-c}}{5871} \quad (3)$$

где: ROP – механическая скорость проходки долота;
EMW – эффективная плотность бурового раствора;
K – индекс консистенции потока в сантипуазах (сР), а V_{ann-c} – средняя скорость движения бурового раствора в затрубном пространстве.

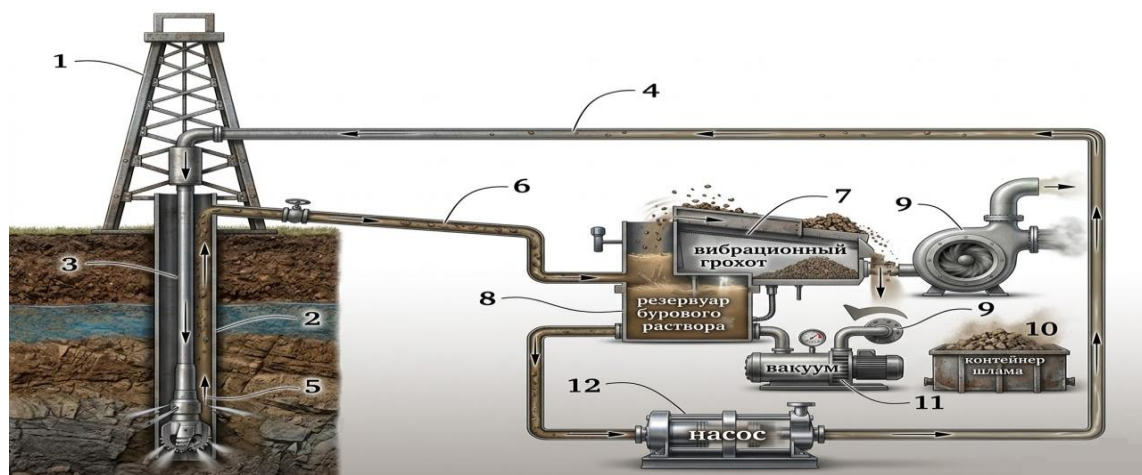


Рис. 9. Система оценки выбросов углекислого газа.

Fig. 9. Carbon dioxide emissions assessment system.

Буровая вышка 1 над скважиной 2, внутри которой, от поверхности земли до желаемой глубины, установлена рабочая колонна 3, к которой подсоединен трубопровод 4 для циркуляции бурового раствора. К кольцевому пространству 5, образованному между внешней поверхностью трубчатой рабочей колонны 3 и внутренней поверхностью скважины 2, подсоединен трубопровод 6 для транспортировки отработанного раствора.

В процессе поступления смеси бурового раствора и бурового шлама на вибрационные грохота 7 большая часть «свободного» жидкого раствора, пройдя через сита вибрационных грохотов 7, направляется в буровой резервуар 8. Отделившийся буровой шлам, содержащий примеси и проскочившие капли раствора, направляют в дополнительное разделительное устройство 9, откуда шлам сбрасывают в накопительный контейнер 10, а выделенный буровой раствор вакуумным насосом 11 возвращают в резервуар 8 для последующей циркуляции с помощью насоса 12.

ОБРАБОТКА БУРОВОГО ШЛАМА

Флюидная экстракция

Важную роль для снижения опасного воздействия на окружающую среду, связанного с накоплением буровых отходов, играет использование передовых технологий и лучших практик для их обработки и утилизации экологически безопасными и экономически эффективными способами.

Удаление общего органического углерода (ООУ) – в частности, общих углеводородов нефти (УВН) – из бурового шлама методом экстракции снижает количество опасных отходов и позволяет извлекать нефть для повторного использования. Для исследования возможности удаления ООУ методом экстракции выбраны три варианта: сверхкритическим диоксидом углерода, перегретым паром и сверхкритической водой [24].

Для экстракции перегретым паром образец бурового шлама загружают в лодочку экстракционной емкости и нагревают до 175–225°C. Проточную воду насосом при различном давлении от 0,6 до 5,5 МПа подают со скоростью 2–8

мл/минут в экстракционную емкость. После контакта перегретого пара с образцом, на дне емкости накапливается жидкая вода, а после охлаждения выгружается шлак [25].

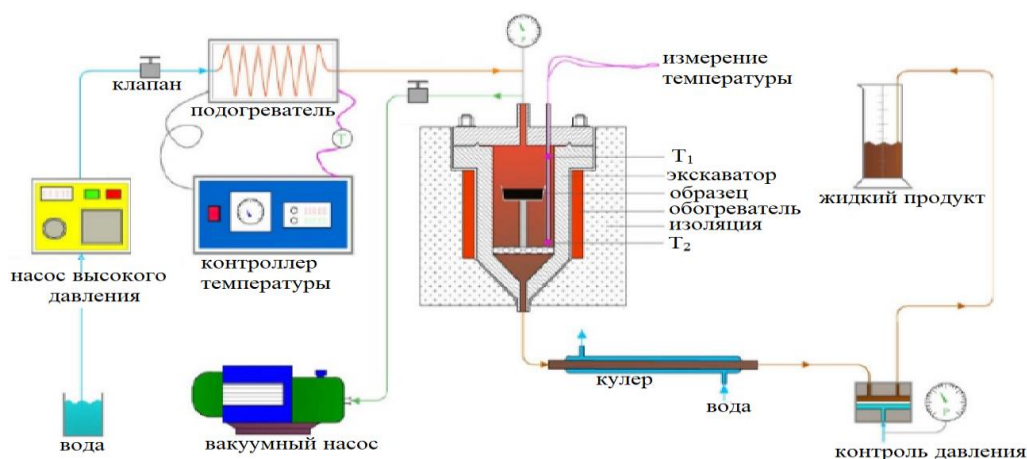


Рис. 10. Экспериментальная схема экстракции перегретым паром.

Fig. 10. Experimental scheme of extraction with superheated steam.

При температуре 175°C содержание ООУ в образце составило 73 мг/г , а с повышением температуры постепенно снижалось до 59 мг/г . Показано, что давление и скорость потока воды также влияют на содержание бурового шлака в образце. При рентгенодифракционном анализе и сканирующей электронной микроскопии не обнаружено значимых изменений микрокристаллической структуры образца. Использование воды позволяет считать процесс экологически чистым при условии анализа и очистки накопившейся жидкости перед сбросом. Возможность переработки бурового шлама, содержащего 80% воды и более, является главным преимуществом данной разновидности экстракции.

При экстракции сверхкритическим CO_2 буровые отходы помещают в экстракционный сосуд, закачивают CO_2 с температурой 318K бустерным насосом при давлении 18 МПа и выдерживают от 10 до 240 мин. Экстрагированное масло медленно подают в сепаратор для отделения CO_2 .

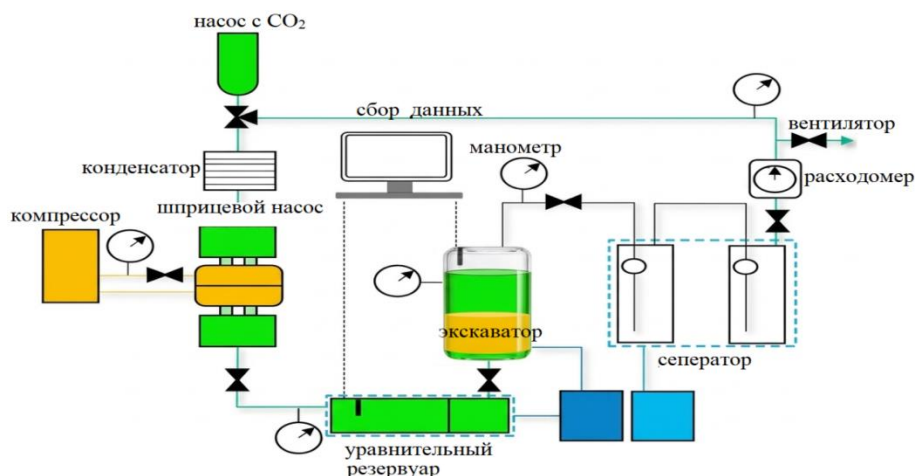


Рис. 11. Экспериментальная схема экстракции сверхкритическим диоксидом углерода.

Fig. 11. Supercritical carbon dioxide extraction experimental diagram.

При повышении температуры с 313К до 333К концентрация удаленных веществ, загрязняющих шлам увеличивается с 0,18 г/л до 0,22 г/л [26].

Эффективность экстракции зависит также от температуры, времени и массы сверхкритического CO₂. Процесс обеспечивает высокое извлечение легких компонентов и n-алканов, которые могут быть повторно использованы. Измеренное содержание масла в образце до и после процесса с помощью ультрафиолетового спектрофотометра, показало снижение содержания ООУ. В структуре исследуемого образца не обнаружено изменений, свидетельствующих об экологической опасности технологии [26].

Значимые результаты показал метод окисления в сверхкритической воде. Процесс осуществлен в реакторе периодического действия при температуре до 500°C, времени реакции порядка 10 минут [27]. Большое влияние на степень извлечение ООУ оказал коэффициент окисления при его оптимальном значении равном 3,5. Осуществление процесса в течение 10 минут привело к увеличению степени извлечения углерода с 71,68% до 99,53%. Процесс осуществляется по схеме, отраженной на рисунке 12.

Несмотря на эффективность удаления органических загрязнителей из бурового шлама и отсутствие влияния на микроструктуру, а также состав неорганического компонента, отмечается присутствие технических проблем, которые проявляются в виде коррозии, отложения солей, наличия взвешенных твердых частиц.

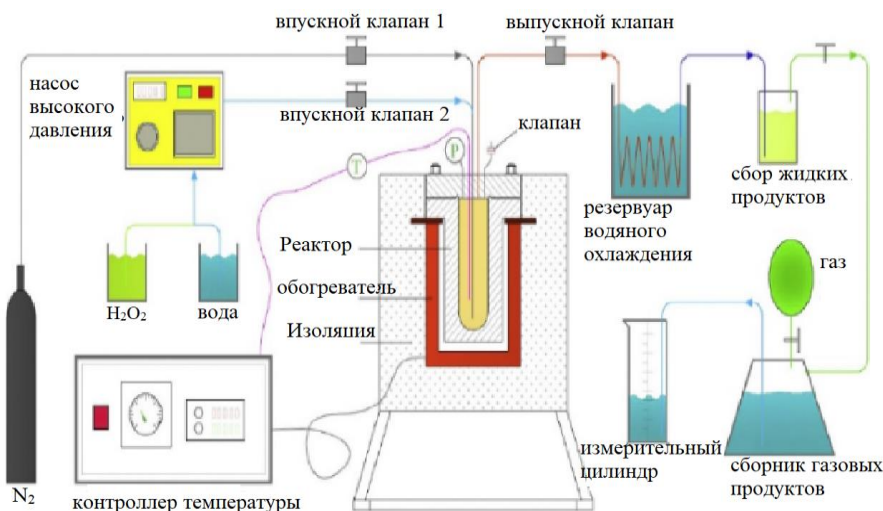


Рис. 12. Схема окисления буровых отходов в сверхкритической воде.

Fig. 12. Supercritical water oxidation of oil based cuttings experimental diagram.

Обработка плазмой

Содержащиеся в буровом шламе углеводороды с трудом поддаются разложению, и их масштабное накопление может привести к значительному воздействию на окружающую среду. Поэтому перед сбросом шлам необходимо обрабатывать. Используемый для этой цели пиролиз может сопровождаться такими промышленными рисками как накопление внутри оборудования легковоспламеняющихся газов, способных привести к авариям с выбросом токсичных веществ.

Альтернативой этому традиционному методу может стать инновационная технология плазменной газификации бурового шлама на нефтяной основе, возможность осуществления которой позволяет устройство, изображенное на рисунке 13 [28].

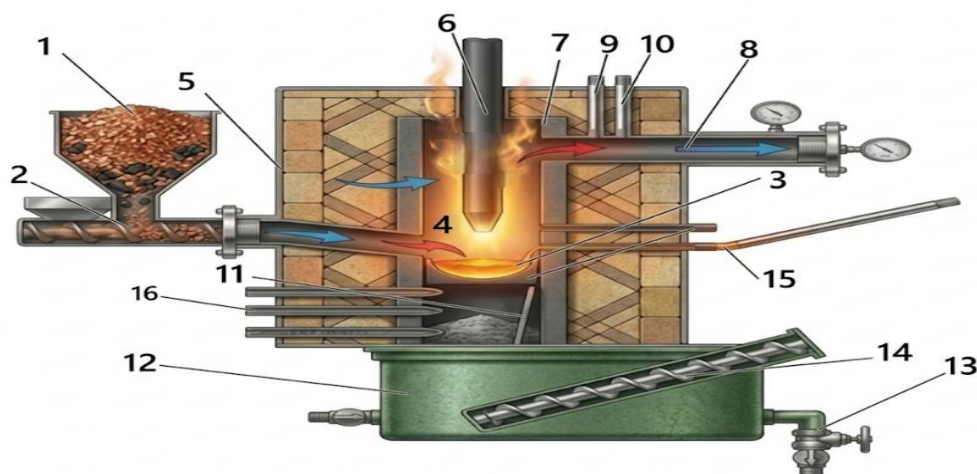


Рис. 13. Принципиальная схема плазменной газификации.

Fig. 13. Schematic diagram of plasma gasification.

Буровой шлам с помощью дозатора 1 через трубу 2 подают в тигель 3, установленный в камере газификации 4 печи 5. Высокотемпературный факел 6 обеспечивает температуру в печи 5, равную 1000–1850°C. Образующийся синтез-газ выводится через выходное отверстие 7 трубы 8. В верхней части печи 4 установлены датчики измерения температуры 9 и давления 10. В тигле 3 шлам при высокой температуре плавится и по полукруглому каналу 11 сливается в закалочную ванну 12. Подаваемая циркуляционная вода насосом 13 по конвейерной ленте 14 охлаждает расплавленный шлак, который затвердевает, образуя стекловидное тело, обладающее высокой прочностью, используемое в качестве строительного материала. Газифицирующий агент подают через отверстие 15. Для устранения градиента температуры в печи устройство снабжено защитным плазменным факелом 16.

Высокотемпературная плазменная газификация позволит избежать образования диоксидов, а также «запечатать» твердые вредные вещества в стекловидную оболочку и предотвратить вторичное загрязнение окружающей среды.

Известно устройство для реализации плазменной витрификации, предназначенной для обработки бурового шлама [29]. Устройство содержит печь 1 с герметичным корпусом, внутри которого горизонтально расположен распределитель подачи материала, представляющий цепной конвейер 2, бункер для подачи бурового шлама 3, отверстие для вывода расплавленного шлама 4, вывод дымовых газов 5. Над устройством подачи материала вдоль него размещены многочисленные плазменные генераторы 6. Внутри бункера подачи бурового шлама расположены две направляющие пластины 7 для предотвращения попадания пламени в бункер. Снаружи корпуса печи

установлен двигатель с регулировкой скорости, приводящий в движение устройство подачи материала. Устройство представлено на рисунке 14.



Рис. 14. Устройство плазменной витрификации бурового шлама.

Fig. 14. Device for plasma vitrification of drill cuttings.

Буровой шлам предварительно измельчают и подают в печь для пиролиза. Полученная зола через загрузочное отверстие непрерывно поступает в систему подачи материала. Плазменные генераторы работают поочередно при температурах, превышающих 3000°C . Полученное из расплавленной золы стекловидное тело, выводится через выходное отверстие. Непрерывный и высокоэффективный процесс двойной переработки бурового шлама обеспечивает получение стекловидного материала, который после дополнительной обработки находит применение в дорожном строительстве.

Еще одним примером использования плазмы для обработки бурового шлама может быть нетепловая плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР). Процесс изучен в реакторе типа «плоскость-сетка» при атмосферном давлении [30] (рис. 15).

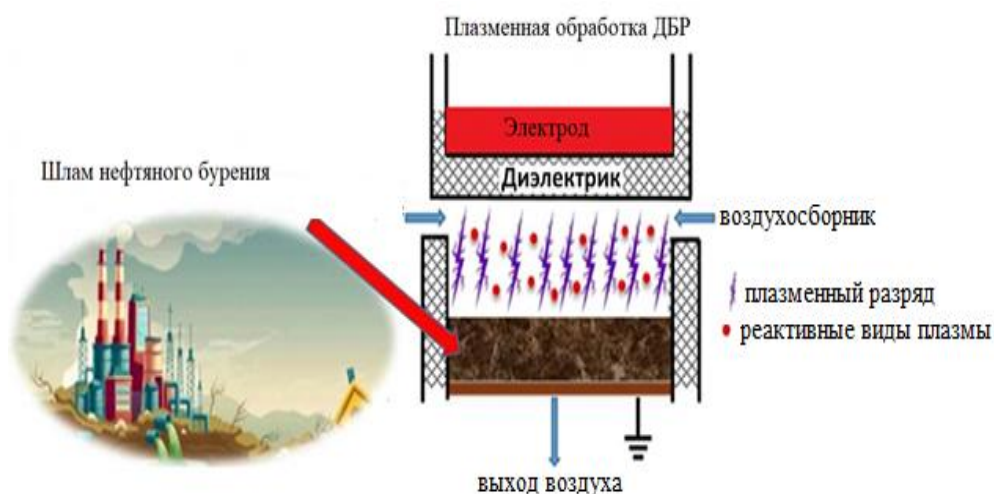


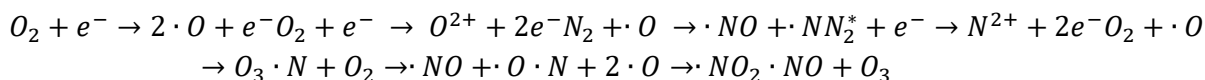
Рис. 15. Плазменная обработка бурового шлама.

Fig. 15. Plasma treatment of drill cuttings.

Обработка плазмой в течение 10 минут позволила достигнуть высокой степени удаления ООУ и общих углеводородов нефти (ОУН) (~90% и ~99% соответственно), тогда как разложение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) достигло примерно 50% в течение 2 минут обработки.

Деградация бурового шлама

Реактивные формы кислорода (ROS) и азота (RNS), образующиеся в зоне плазменного разряда, являются основными факторами, способствующими деградации бурового шлама. В частности, при генерации электрического разряда в воздухе образуются озон (O₃) и оксиды азота (NO, NO₂, N₂O₅). В результате различных реакций могут образовываться дополнительные соединения:



Степень извлечения ООУ из сырой нефти, присутствующей в буровом шламе, зависит от времени обработки, мощности ДБР и скорости потока воздуха. Около 85% органических веществ, присутствующих в буровом шламе удалось трансформировать в CO₂ и CO в сверхкритических и критических состояниях.

ФИЛЬТРАЦИЯ БУРОВОГО ШЛАМА

Одно из направлений переработки буровых отходов связано с технологиями обработки скважинного осадка. Эти технологии позволят очищать воду от бурового шлама и использовать ее повторно во время бурения. При этом будут соблюдаться экологические нормы, и вода не будет сбрасываться на полигоны.

Примером использования такой технологии является устройство, осуществляющее эффективную фильтрацию бурового шлама (рис.16, 17) [31].

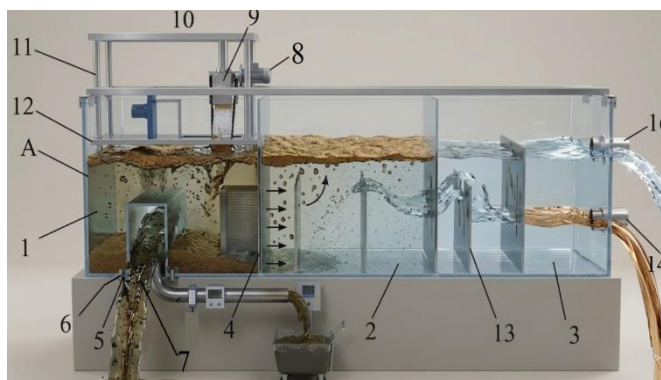


Рис. 16. Устройство для фильтрации воды из бурового шлама.

Fig. 16. Device for filtering water from drill cuttings.

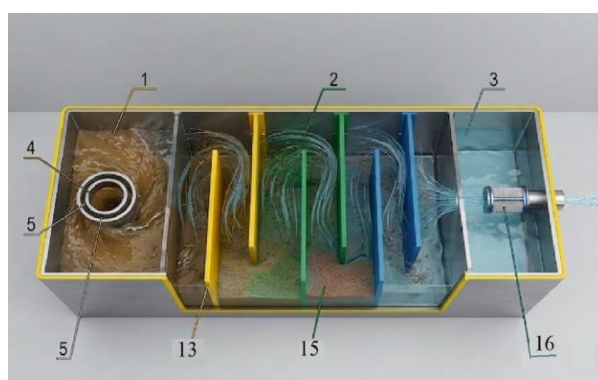


Рис. 17. Вид сверху устройства для фильтрации воды из бурового шлама.

Fig. 17. Top view of a device for filtering water from drill cuttings. Top view of mechanism for drill cuttings filtration water.

Предлагаемое устройство содержит три разделенных резервуара для воды слева направо 1, 2 и 3. Каждый из них выполняет свою функцию. Резервуары для воды 1 и 2 разделены фильтрующей пластиной 4. Дно резервуара для воды 1 снабжено втулкой 5 для соединения к буровому долоту. Уплотнительное кольцо 6 прилегает к внешней стороне втулки 5. Поток воды с мелкими частицами бурового шлама из зоны бурения поступает в резервуар 1 через отверстие 7 в нижней части. На крышке резервуара для воды 1 установлено фильтрующее устройство 8, включающее цилиндр 9. Поршень цилиндра 9 посредством пластины 10 и штока 11 связан с прижимной пластиной 12 и обеспечивает оседание вязкого осадка шлама из шламодержащей воды на дне резервуара 1, а отделенная вода проходит через фильтрующую пластину 4 в резервуар 2. Второй резервуар снабжен перегородками 13, обеспечивающими протекание осадочной воды по S-образному пути, увеличивая длину пути для полного осаждения перед ее поступлением в резервуар 3 для сброса через сливную трубу 14. На внутренней стенке резервуара 2 жестко установлены вставные блоки 15 для возможности замены перегородок 13. Водопроводная труба 16 обеспечивает подачу воды в резервуар 3 для поддержания уровня воды выше уровня обсадной трубы скважины. Очищенная вода может использоваться для рециркуляции в процессе бурения. На рисунке 17 показан вид сверху предложенного устройства.

Предложенный способ рециркуляции шламовой воды из скважин осуществим простой системой, не требующей дорогостоящего оборудования для комплектации. В результате рециркуляции снизится потребность воды для бурения и количество шламовых остатков в скважине.

Таким образом, в обзоре рассмотрены инновационные технологии для решения проблемы удаления трудно разлагаемых углеводородов из бурового шлама, образующегося при нефтедобыче.

Обработка буровых растворов поможет осуществить их утилизацию, что позволит снизить масштабность их накопления и уменьшить экологическое воздействие на окружающую среду.

ВЫВОДЫ

На сегодняшний день проблема обработки бурового шлама для последующей утилизации является одной из самых сложных в нефтяной отрасли. Объемы накопления бурового шлама и его неоднородность не позволяют решить вопрос минимизации наносимого вреда экосистеме стандартными методами и требуют создания высокотехнологичных процессов обработки.

В новых технологиях жидкостную экстракцию с использованием растворителей потеснила флюидная экстракция в сверхкритических и критических состояниях, в которых экстрагентом выступили сверхкритическая вода, сверхкритический CO_2 и перегретый пар. Каждая технология имеет свои преимущества, но с позиции влияния на экологию предпочтение следует отдать использованию сверхкритического CO_2 , исключая термическую

деградацию реагентов и выбросов в атмосферу CO₂ за счет рециклизации в системе.

Касаясь метода термической деструкции бурового шлама, следует отметить, что предлагаемые исследователями новые конструктивные решения систем плазменной обработки составят достойную конкуренцию традиционному пиролизу. Обработка бурового шлама плазмой обеспечивает полный распад сложных полимеров и тяжелых углеводородов и не требует его повторной обработки. Большие затраты энергии – это, возможно, единственный недостаток использования плазмы.

В дальнейшем целесообразно рассмотреть возможность интеграции анализируемых методик с целью компенсации недостатков одного подхода за счет преимуществ другого, а также оптимизации экономической эффективности процесса обработки.

Важным моментом являются выявленные инновации, демонстрирующие возможность использования бурового шлама как источника геологической и технологической информации для эффективного управления процессом бурения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests

Список литературы / References:

1. Costa, C., Carvalho, C. F., Soares, A. S. F., Souza A. C. P., Bastos, F. T., Guimarães E. C. B. T., Santos, J. C., Carvalho, T., Calderari, V. H., L. S. Marinho, L. S., & Marques, M. R. C., (2023). Physical and Chemical characterization of drill cuttings: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 194. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115342>.
2. Darajah, M. H., Karundeng, I., Setiati, R., & Wastu, A. R. (2021). Drilling waste management using zero discharge technology with Drill Cutting Re-injection (DCRI) method forenvironmental preservation. International Conference on Research Collaboration of Environmental Science IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 802, 012046 IO. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/802/1/012046>.
3. Antia, M., Ezejiofor, A. N., Obasi C. N., & Orisakwe O. E. (2022) Environmental and public health effects of spent drilling fluid: An updated systematic review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 7, 100120. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100120>.
4. Kazamias G., & Zorpas A. A. (2021). Drill cuttings waste management from oil & gas exploitation industries through end-of-waste criteria in the framework of circular economy strategy. *Journal of Cleaner Production*. 322(4), 129098. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129098>
5. Gaevaya, E., Tarasova, S., & Bytsko, A. (2019). The Environmental Impact of Drilling Sludge and Ways of Their Utilization. *Journal of Ecological Engineering*. 20(7), 26–30. <https://doi.org/10.12911/22998993/109764>.
6. Cui, Z., Wang, Y., Du, L., & Yu, Y. (2022). Contamination level, sources, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in suburban vegetable field soils of Changchun, Northeast China. *Scientific Reports* 12, 11301. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15285-5>.

7. Zhang, R., Wang, Y., Zhang, Y., & Bai., Y. (2023). Distribution, Sources, and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil of Helan, China. *Sustainability*. 15(24), 1–17. <https://doi.org/10.3390/su152416667>.
8. Loss, L., Cavali, M., Freitas, A. A., & Kubeneck, S., Leme, G. C. O., Calvo, A., Soares, S. R. Castilhos Junior, A. B. (2026). Environmental aspects of drill cuttings from oil operations: characterization, risk assessment, valorization, and treatment innovations. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 23(307), 2–32. <https://doi.org/10.1007/s13762-026-07078-4>.
9. Deng, Y., Yin, H., Chen, Z., Chen, Y., He, D., Gong, H., Jiao, Z., Yao, S., & Tu, P. (2022). Research Progress and Prospects on the Treating and Disposal for Waste Oil- Based Drilling Cuttings from Shale Gas Wells. *Geofluids*. <https://doi.org/10.1155/2022/8208912>.
10. Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of Heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University Science*, 34(3)101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
11. Siddique, S., Kwoffie, L., Addae-Afoakwa, K., Yates, K. & Njuguna, J. (2017). Oil Based Drilling Fluid Waste: An Overview on Environmentally Persistent Pollutants. IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 195(1), 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/195/1/012008>.
12. Allagoa, M. (2024). *Managing Drill Cuttings Waste in Our Age. In: Perspectives and Insights on Soil Contamination and Effective Remediation Techniques*.16. 1006868. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1006868>.
13. Daae H.L, Heldal K.K, Madsen A.M, Olsen R, Skaugset N.P, & Graff P. (2019). Occupational exposure during treatment of offshore drilling waste and characterization of microbiological diversity. *Science of The Total Environment*. 1(681), 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.131>.
14. Loss, L., Cavali, M., Freitas, A.A., Kubeneck, S., Leme, G.C.O., Calvo, A., Soares, S.R., Castilhos & Junior, A. B. (2026). Environmental aspects of drill cuttings from oiloperations: characterization, risk assessment, valorization, and treatment innovations. *International Journal of Environmental Science and Technology* 23(307), 2–32. <https://doi.org/10.1007/s13762-026-07078-4>.
15. Pereira, L. B., Sad, C. M. S., Castro, E. V. R., Filgueiras, P. R., & Lacerda, V. (2022). Environmental impacts related to drilling fluid waste and treatment methods: a critical review. *Fuel*. 310 (1), 122301. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122301>.
16. Njuguna, J., Siddique, S., Kwroffie, L. B., Piromrat, S., Afoakwa, K. A., Adegbotolu, U. E. Oluyemi, G., Yates, K., Mishra, & A. K., Moller, L. (2022). The fate of waste drillingfluids from oil and gas industry activities in the exploration and production. *Waste management*, 15(139), 362–380. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.12.025>.
17. Lebedev, A., & Cherepovitsyn, A. (2024). Waste Management during the Production. Drilling Stageinthe Oil and Gas Sector: A Feasibility Study. *Resources*. 13(2), 26. <https://doi.org/10.3390/resources13020026>.
18. Pat. 118505024, CN, 2024.
19. Pat. 119487285, CN, 2025.
20. Pat.20250155601, US, 2025.
21. Pat. CA3215416, CA, 2022.
22. WO 2025151283, 2025.
23. Pat. 20240254873, US, 2024.
24. Sharafaddin O., & Onuțu, I. (2021) An Overview Of Oil Based Drill Cuttings Waste Environmental Effect And Disposal Treatments. *Romanian Journal of Petroleum & Gas Technology. II (LXXIII)* (1), 39–47. <https://doi.org/10.51865/JPGT.2021.01.04>.

25. Chen Z., Zhou J., Chen Z., Chen H., Chen Q., He C., Liu X., & Yuanjian X. (2018). A laboratory evaluation of superheated steam extraction process for decontamination of oil-based drill cuttings. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6691–6699. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.10.040>.
26. Khanpour R., Sheikhi-Kouhsar M. R, Esmailzadeh F. & Mowla D. (2014). Removal contaminants from polluted drilling mud using supercritical carbon dioxide extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 88, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.004>.
27. Chen Z., Chen Z., Yin F., Wang G., Chen H., He C., & Xu Y. (2017). Supercritical Water oxidation of oil-based drill cuttings. *Journal of hazardous materials*. 332, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.001>.
28. Pat.116221735, CN, 2023.
29. Pat 111794701, CN, 2020.
30. Aggelopoulos C. A., Kavouri S., Dourou M., & Tsakiroglou C. D. (2024). Insights on dielectric barrier discharge plasma treatment of oil drilling cuttings. *I82*, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.060>.
31. Pat.119466619, CN, 2025.



Оценка остаточного альгицидного эффекта после соноплазменной обработки водных сред

К. П. Хазанова¹✉, Д. В. Ростанец¹, А. В. Чамкина¹, А. В. Камлер²,
Р. В. Никонов², А. М. Лазарева^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия, e-mail: avilon.9@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Африки Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 25.05.2026 г.; после доработки: 04.06.2026 г.; принята в печать: 07.06.2026 г.

Аннотация – В работе проведена оценка остаточной токсичности водных сред, обработанных соноплазменным разрядом, в отношении зеленых микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* и *Ankistrodesmus arcuatus* при отсроченной инокуляции через 0, 24, 48 и 168 ч после обработки. Исследование направлено на оценку длительности сохранения альгицидного эффекта в обработанной среде, а также на определение ее потенциальной экологической безопасности после соноплазменной обработки (СПО) для обоснования возможности последующего сброса обработанной воды в природные водные объекты. Острую токсичность оценивали через 72 ч после инокуляции в соответствии с методикой OECD 201, дополнительно регистрировали динамику роста культур в течение 3–7 суток. Установлено, что остаточные альгицидные свойства обработанной среды определяются режимом и кратностью СПО, а также временем, прошедшим между обработкой среды и инокуляцией тест-культур. Показано, что альгицидный эффект обработанной среды не имеет прямой зависимости от концентрации H_2O_2 и определяется не только его содержанием. Увеличение кратности обработки усиливало выраженность и продолжительность ингибирующего воздействия. Для обеспечения более длительного альгицидного эффекта необходима либо двукратная обработка на минимальном режиме, продлевающая альгицидное воздействие не менее чем до 48 ч, либо обработка на максимальном режиме, требующем больших затрат энергии, но обеспечивающем выраженный альгицидный эффект не менее чем на 48 ч при однократной обработке, и не менее чем на 168 ч при двукратной. Анализ динамики роста микроводорослей позволил выявить как устойчивое ингибирование, так и восстановление культур после первоначального подавления, что указывает на необходимость учета не только стандартной 72-часовой точки, но и динамики развития тест-культур.

Ключевые слова: соноплазменная обработка, остаточная токсичность, альгицидный эффект, острая токсичность, зеленые микроводоросли, пероксид водорода.

Evaluation of the residual algicidal effect after sonoplasma treatment of aqueous media

Ksenia P. Khazanova¹✉, Dmitry V. Rostanets¹, Anna V. Chamkina¹, Anna V. Kamler², Roman V. Nikonov², and Anna M. Lazareva^{1,3}

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
e-mail: avilon.9@yandex.ru

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Institute for African Studies, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: May 25, 2026; Revised: June 4, 2026; Accepted: June 7, 2026

Abstract – This study assessed the residual toxicity of aqueous media treated with a sonoplasma discharge toward the green microalgae *Scenedesmus quadricauda* and *Ankistrodesmus arcuatus* under delayed inoculation conditions, with inoculation performed 0, 24, 48, and 168 h after treatment. The study aimed to evaluate the duration of the algicidal effect retained in the treated medium and to assess its potential environmental safety after sonoplasma treatment (SPT), in order to substantiate the possibility of subsequent discharge of the treated water into natural aquatic ecosystems. Acute toxicity was assessed 72 h after inoculation in accordance with OECD 201; additionally, the growth dynamics of the cultures were monitored for 3–7 days. It was found that the residual algicidal properties of the treated medium were determined by the SPT regime and treatment frequency, as well as by the time elapsed between medium treatment and inoculation of the test cultures. The algicidal effect of the treated medium was shown not to have a direct relationship with the H₂O₂ concentration and was not determined solely by its content. Increasing the number of treatment cycles enhanced both the intensity and duration of the inhibitory effect. A more prolonged algicidal effect required either double treatment under the minimum regime, which prolonged the algicidal activity for at least 48 h, or treatment under the maximum regime, which involved higher energy consumption but provided a pronounced algicidal effect for at least 48 h after a single treatment and for at least 168 h after double treatment. Analysis of microalgal growth dynamics revealed both persistent inhibition and culture recovery after initial suppression, indicating the need to consider not only the standard 72-hour endpoint but also the subsequent development dynamics of the test cultures.

Keywords: sonoplasma treatment, residual toxicity, algicidal effect, acute toxicity, green microalgae, hydrogen peroxide.

ВВЕДЕНИЕ

Соноплазменная технология очистки воды представляет собой инновационный комбинированный метод, объединяющий ультразвуковую кавитацию и плазменный разряд для эффективной деградации загрязняющих веществ в воде. Синергетический эффект этих двух методов позволяет достигать высокой степени очистки при сниженных энергозатратах [1].

Эта технология демонстрирует значительные преимущества по сравнению с традиционными методами очистки [1]. К ключевым достоинствам соноплазменной технологии очистки воды относятся: высокая эффективность –

для различных органических загрязнителей, включая стойкие органические загрязнители достигается степень очистки до 85–90% [2]; широкий диапазон обрабатываемых вод – технология эффективна для вод с электропроводностью до 1000 мкСм/см, что в 24 раза выше, чем при использовании обычного плазменного разряда [1]; отсутствие вторичного загрязнения – при обработке не образуются токсичные побочные продукты, характерные для химических методов, плазменная обработка приводит к практически полной минерализации соединений с образованием безвредных конечных продуктов [3]; а также универсальность – обработка эффективна для удаления различных типов загрязнителей: органических соединений, патогенных микроорганизмов, красителей, фармацевтических препаратов, антибиотиков [4, 5]. Технология особенно эффективна для обработки сложных промышленных сточных вод, содержащих разные группы загрязнителей [2, 4, 6, 7].

В России на базе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН разработана проточная установка, позволяющая обрабатывать воду при одновременной гидродинамической кавитации и плазменном разряде. При соноплазменной обработке (СПО) воды в потоке жидкости происходит комбинированное воздействие гидродинамической кавитации и плазменного разряда с интенсивным образованием АФК и радикалов, ультрафиолетовым излучением, ударными волнами и заряженными частицами [8]. Эти активные частицы вызывают химические реакции и физические явления, приводящие к разложению органических загрязнителей [9], а кавитационные пузырьки в воде при схлопывании генерируют локальные области высокого давления и температуры, способствуя образованию гидроксильных радикалов [7].

При соноплазменной обработке образуются высокореактивные частицы, включая гидроксильные радикалы ($\bullet\text{OH}$), атомарный кислород, перекись водорода, озон и другие активные формы кислорода [10]. Наиболее стойким агентом из них является пероксид водорода, обладающий выраженной альгицидной активностью.

Пероксид водорода естественным образом образуется в пресных водных объектах в результате фотокаталитических реакций между растворенным органическим углеродом и солнечным светом [11]. Также возможен биологический путь образования H_2O_2 – в темноте бактерии и водоросли способны продуцировать внеклеточные АФК [12, 13, 14]. В пресных водах естественный уровень H_2O_2 может достигать 0,01 мМ (0,34 мг/дм³) [15, 16].

В водных объектах пероксид водорода имеет короткий период полураспада от 4 до 20 часов [17]. В пресноводных экосистемах известные химические пути разложения H_2O_2 посредством окислительно-восстановительных реакций незначительны. Некоторые водоросли и зоопланктон проявляют активность каталазы и пероксидазы, однако основными организмами, ответственными за разложение H_2O_2 , являются гетеротрофные бактерии [17]. При этом H_2O_2 разлагается в водной среде на воду и кислород, что делает его экологически безопасной альтернативой традиционным альгицидам [11], в том числе медьсодержащим препаратам.

Однако в природных водах возможно усиление токсичности H_2O_2 , поскольку под воздействием УФ-излучения, а также в присутствии ионов железа (II) и других переходных металлов в водных средах происходит образование из пероксида водорода гидроксильного радикала ($\bullet OH$), который является одним из самых сильных АФК [16, 18, 19].

Широкое внедрение соноплазменных технологий водоочистки и водоподготовки является перспективным с точки зрения получения вод нужного качества без привнесения в окружающую среду химических реагентов. Вместе с тем практическое применение таких технологий требует комплексной оценки, включающей достижение необходимого альгицидного эффекта, оптимизацию энергетических и эксплуатационных затрат, а также подтверждение экологической безопасности обработанной воды при ее поступлении в природные водные объекты. Особое значение при этом имеет оценка остаточной токсичности водных сред после соноплазменной обработки.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния среды, обработанной соноплазменным разрядом при разных режимах работы установки, на рост зеленых микроводорослей при их инокуляции через различные интервалы времени после обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ***Соноплазменная обработка среды***

Соноплазменную обработку культивационной среды BG-11 [20] проводили в проточном режиме при одновременном воздействии гидродинамической кавитации и плазмы на двух режимах работы установки: «максимальном» (Max), при котором частота генерируемых источником питания импульсов составляла 30 кГц и достигалась максимальная амплитуда колебаний и «минимальном» (Min), при котором частота генерируемых источником питания импульсов составляла 65 кГц, но наблюдался минимум амплитуды при одинаковой скважности импульсов [21]. Существует обратная зависимость между мощностью и частотой, при этом эффективность обработки возрастает с увеличением мощности. Для того чтобы оценить, насколько снижается эффективность обработки при максимальном энергосбережении, были взяты конечные точки доступного диапазона частот (30 и 65 кГц).

Во всех экспериментах использовались электроды, изготовленные из цинка, как оптимального материала электрода по соотношению цена – эффективность образования плазменного разряда [8]. Каждый из вариантов обработки проводили в 1 и в 2 цикла, всего было получено 4 пробы обработанной среды. В качестве контроля использовали необработанную среду BG-11.

Для изучения остаточной токсичности обработанную среду выдерживали в открытых пластиковых емкостях при естественном освещении и температуре $22 \pm 2^\circ C$ в течение 24, 48 и 168 ч.

Определение содержания пероксида водорода в среде

Определение содержания пероксида водорода в среде проводили методом перманганатометрического титрования, основанного на окислительно-

восстановительной реакции между перманганат-ионами и пероксидом водорода в кислой среде [22, 23]. В качестве титранта использовали 0,01Н раствор $KMnO_4$, стандартизацию раствора проводили по 0,01Н раствору оксалата натрия. Конечную точку титрования устанавливали по появлению устойчивого бледно-розового окрашивания раствора, не исчезающего в течение как минимум 30 секунд.

Оценка токсичности для микроводорослей

Оценку токсичности водных сред, обработанных соноплазменным разрядом, проводили на двух видах зеленых микроводорослей: *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Brébisson и *Ankistrodesmus arcuatus* Korshikov. Для эксперимента использовали альгологически чистые накопительные культуры *Scenedesmus quadricauda* из коллекции кафедры микробиологии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (DMMSU, штамм S-3) и *Ankistrodesmus arcuatus* из коллекции ИФР РАН (IPPAS M-2017). Культивирование микроводорослей проводили на среде BG-11 [20] в климатостате КС-200 (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) при температуре $22 \pm 1^\circ C$, освещенности 6000 лк, продолжительность дня составляла 14 часов, ночи – 10 часов. Для предотвращения оседания клеток культуры перемешивали минимум 2 раза в день.

Инокуляцию водорослей проводили сразу после соноплазменной обработки (0 ч), а также через 24, 48 и 168 ч после СПО. Для каждой серии опытов были использованы свежие маточные культуры микроводорослей в экспоненциальной фазе роста (4 суток после посева). Эксперимент проводили в колбах Эрленмейера объемом 300 мл, объем суспензии составлял 150 мл, стартовая плотность клеток составляла 300 тыс. кл./мл. Условия были те же, что и при культивации маточных культур, контрольные и опытные показатели изучали в 3-х повторностях.

Оценку острой токсичности среды, обработанной соноплазменным разрядом, проводили через 72 ч после инокуляции микроводорослей согласно общепринятым стандартам [24]. В качестве тест-параметра, характеризующего численность водорослей и изменение их физиологического состояния, использовали флуоресценцию хлорофилла. Измерение уровня флуоресценции хлорофилла водорослей проводили на спектрофлуориметре AvaSpec ULS2048CL-EVO (Avantes BV, Нидерланды), длина волны возбуждения составляла 420 нм, детекции – 685 нм.

Наряду со стандартной оценкой острой токсичности через 72 ч после инокуляции, дополнительно проводили анализ динамики роста микроводорослей в течение всего периода эксперимента. Продолжительность опыта для среды спустя 0 и 24 ч после СПО составляла 3-е суток, для среды спустя 48 ч после СПО от 3 до 5 суток (в зависимости от реакции микроводорослей), для среды спустя 168 ч после обработки – 7 суток.

Статистическая обработка данных

Оценку статистической достоверности различий между экспериментальными вариантами и контролем проводили с использованием

однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с последующим апостериорным тестом множественных сравнений Тьюки. Расчеты выполняли с помощью программного обеспечения PAST 3. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценку воздействия среды, обработанной соноплазменным разрядом, на зеленые микроводоросли *S. quadricauda* и *A. arcuatus* проводили по показателям острой токсичности через 72 ч после инокуляции согласно OECD 201 (2011) [24] и по динамике роста культур в течение всего периода наблюдений (от 3 до 7 суток). Результаты оценки острой токсичности представлены в таблице 1.

Через 0 и 24 ч после СПО обработанная вода оказывает практически тотальное альгицидное воздействие на оба вида зеленых водорослей независимо от режима и кратности обработки, уровень ингибирования составляет 96–99%. При инокуляции микроводорослей через больший интервал времени после обработки начинают проявляться как видоспецифические особенности реакции водорослей, так и отличия, обусловленные режимом обработки и количеством циклов СПО.

При обработке на минимальном режиме через 48 ч вода оказывает острое токсическое действие с ингибированием на 99% на *A. arcuatus* при любой кратности обработки, а на *S. quadricauda* – только при двукратной обработке, при 1 цикле уровень ингибирования составляет 29–36%. При инокуляции через 168 ч *A. arcuatus* также демонстрирует большую чувствительность: в воде, обработанной на минимальном режиме в 2 цикла, уровень ингибирования составляет 99%, тогда как для *S. quadricauda* порядка 88%. При этом при однократной обработке на минимальном режиме через 168 ч после СПО вода полностью утрачивает токсический эффект и становится безопасной для обоих видов зеленых микроводорослей, значения показателя в опытных образцах достоверно не отличаются от контрольных (табл. 1).

При однократной обработке на максимальном режиме вода сохраняет выраженные альгицидные свойства не менее 48 ч, а при двукратной обработке – не менее 168 ч, приводя на 3-и сутки к практически полной гибели водорослей на 99% по сравнению с контрольными значениями. При однократной обработке на максимальном режиме через 168 ч после воздействия соноплазменного разряда острое токсическое действие среды сохраняется, но становится менее выраженным – уровень ингибирования составляет 31–51% для *S. quadricauda* и порядка 77–80% для *A. arcuatus*.

Для более детальной характеристики остаточного действия обработанной среды была проанализирована динамика развития культур микроводорослей в течение всего периода экспозиции, который составлял в зависимости от варианта эксперимента от 3 до 7 суток. Такой подход позволил оценить не только наличие токсического эффекта в стандартной 72-часовой точке, но и устойчивость альгицидного воздействия во времени, включая возможное восстановление роста культуры.

Таблица 1. Оценка острой токсичности воды, обработанной соноплазменным разрядом, для зеленых микроводорослей (данные приведены в % от контрольных значений \pm SE, над чертой – *Scenedesmus quadricauda*, под чертой – *Ankistrodesmus arcuatus*)

Table 1. Assessment of the acute toxicity of water treated with sonoplasma discharge to green microalgae (data are presented as % of control values \pm SE; above the line – *Scenedesmus quadricauda*, below the line – *Ankistrodesmus arcuatus*)

Время инокуляции после СПО, ч	Реакция зеленых водорослей, % от контроля (mean \pm SE)			
	Режим Min (минимальная амплитуда, частота 65 кГц)		Режим Max (максимальная амплитуда, частота 30 кГц)	
	1 цикл	2 цикла	1 цикл	2 цикла
0	<u>0,67\pm0,01</u> 1,57 \pm 0,06	<u>0,26\pm0,02</u> 0,63 \pm 0,04	<u>0,34\pm0,03</u> 0,14 \pm 0,03	<u>0,21\pm0,03</u> 0,11 \pm 0,02
24	<u>3,69\pm0,54</u> 1,41 \pm 0,11	<u>0,23\pm0,01</u> 0,21 \pm 0,004	<u>0,22\pm0,01</u> 0,19 \pm 0,03	<u>0,12\pm0,02</u> 0,16 \pm 0,003
48	<u>67,69\pm3,28</u> 0,94 \pm 0,07	<u>0,26\pm0,02</u> 0,15 \pm 0,02	<u>0,31\pm0,02</u> 0,15 \pm 0,02	<u>0,15\pm0,01</u> 0,14 \pm 0,03
168	<u>103,87\pm3,09*</u> 97,43 \pm 5,43*	<u>12,25\pm0,80</u> 0,94 \pm 0,13	<u>58,69\pm9,90</u> 21,66 \pm 1,30	<u>0,18\pm0,04</u> 0,19 \pm 0,02

*Различия по сравнению с контролем статистически недостоверны

В ходе экспериментов установлено, что альгицидные свойства обработанной среды существенно зависят от кратности обработки. При однократной обработке через 168 ч после СПО среда не обладает альгицидным воздействием при минимальном режиме работы установки (рис. 1а, 2а), а при максимальном режиме альгицидный эффект сохраняется, но на 2–3 сутки экспозиции водоросли начинают восстанавливать свою численность, которая для менее чувствительного вида *S. quadricauda* уже к 7-м суткам достигает контрольных показателей (рис. 1б), для более чувствительного *A. arcuatus* – ориентировочно к 10-м суткам экспозиции (рис. 2б).

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОГО АЛЬГИЦИДНОГО ЭФФЕКТА ПОСЛЕ СОНОПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

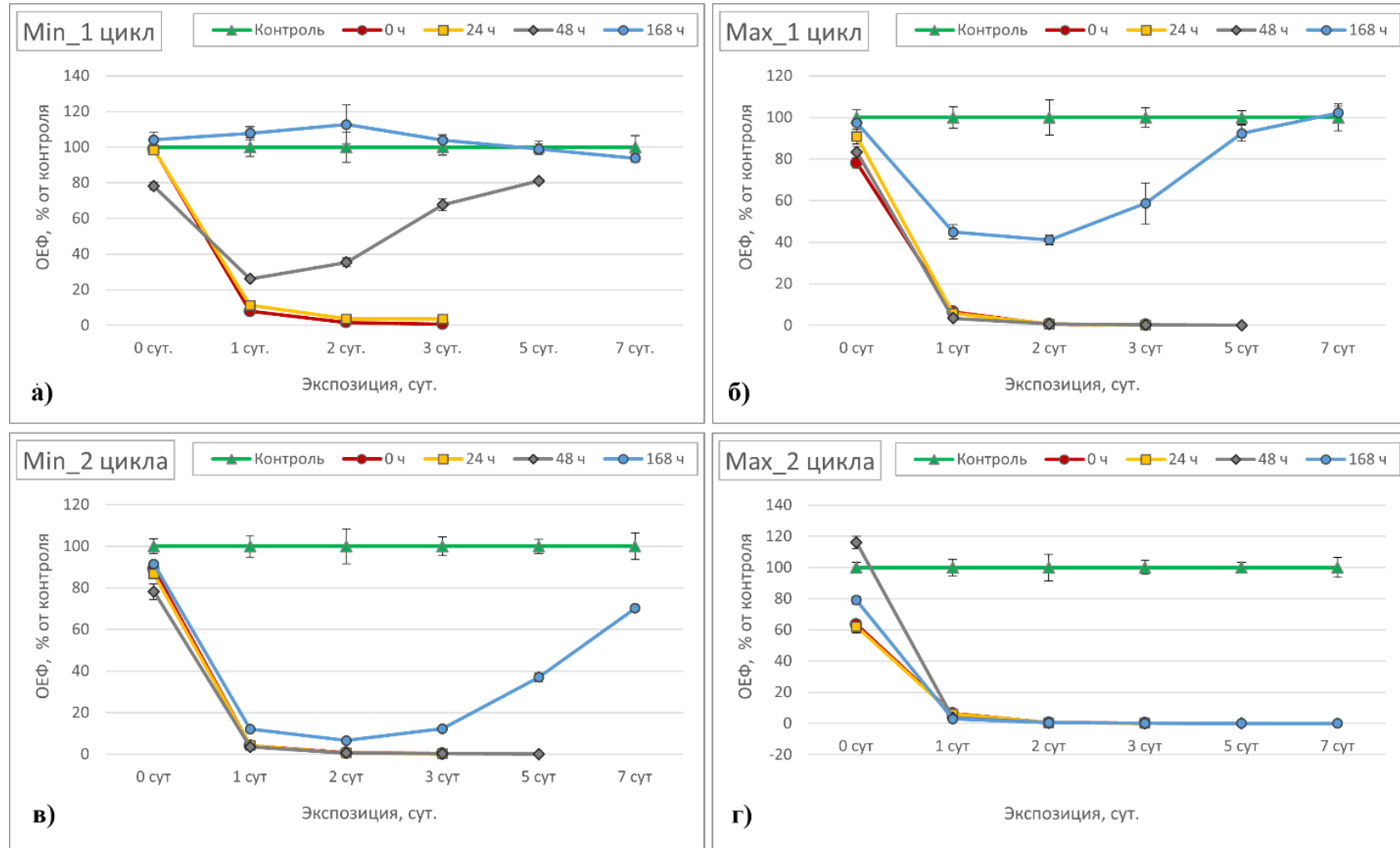


Рис. 1. Динамика изменения флуоресценции *S. quadricauda* при инокуляции в среду через разное время после соноплазменной обработки (а – однократная обработка на минимальном режиме (Min, 65 кГц), б – однократная обработка на максимальном режиме (Max, 30 кГц), в – двукратная обработка на минимальном режиме, г – двукратная обработка на максимальном режиме).

Fig. 1. Dynamics of changes in *S. quadricauda* fluorescence after inoculation into the medium at different time intervals following sonoplasma treatment (a – single treatment at the minimum mode (Min, 65 kHz), б – single treatment at the maximum mode (Max, 30 kHz), в – double treatment at the minimum mode, г – double treatment at the maximum mode).

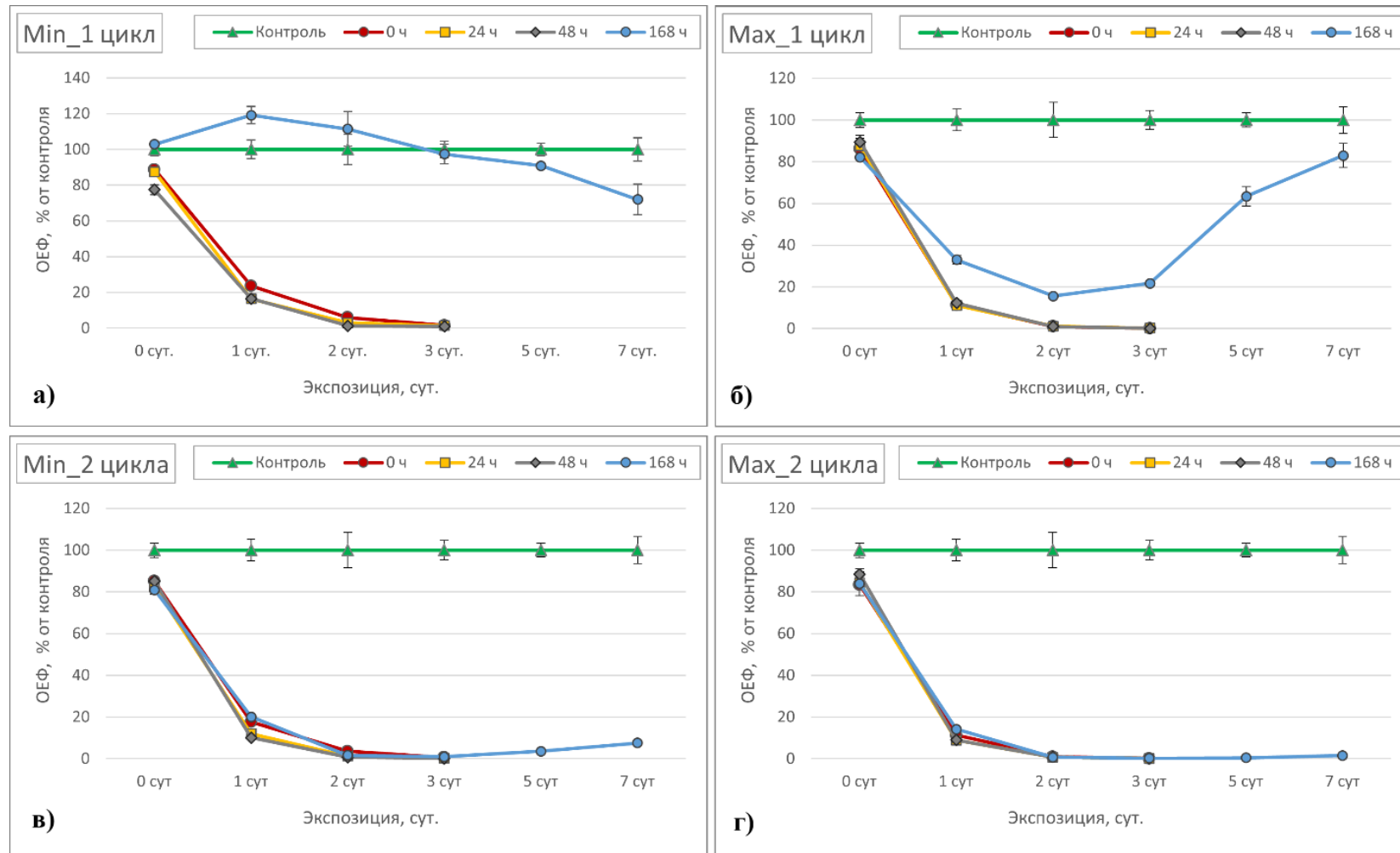


Рис. 2. Динамика изменения флуоресценции *A. arcuatus* при инокуляции в среду через разное время после соноплазменной обработки (а – однократная обработка на минимальном режиме (Min, 65 кГц), б – однократная обработка на максимальном режиме (Max, 30 кГц), в – двукратная обработка на минимальном режиме, г – двукратная обработка на максимальном режиме).

Fig. 2. Dynamics of changes in *A. arcuatus* fluorescence after inoculation into the medium at different time intervals following sonoplasma treatment (a – single treatment at the minimum mode (Min, 65 kHz), b – single treatment at the maximum mode (Max, 30 kHz), c – double treatment at the minimum mode, d – double treatment at the maximum mode).

Двукратная обработка воды приводит к существенному усилению альгицидных свойств. Несмотря на то что при соноплазменной обработке воды основным и наиболее долгоживущим окислительным агентом является пероксид водорода [25–27], следует подчеркнуть, что альгицидный эффект обработанной среды не находится в прямой зависимости от концентрации H_2O_2 и определяется не только его содержанием. Так, через 168 ч после СПО концентрация пероксида водорода в среде, обработанной двукратно на минимальном режиме, и в среде, обработанной однократно на максимальном режиме, была сопоставимой и составляла порядка 1,12 мМ (табл. 2). Однако среда, обработанная двукратно на минимальном режиме, оказывала более выраженное ингибирующее действие: к 7-м суткам экспозиции менее чувствительный вид *S. quadricauda* восстанавливает свои показатели до уровня $70 \pm 2\%$ от контрольных (рис. 1в), а более чувствительный *A. arcuatus* – всего до $7,6 \pm 0,3\%$ от контрольных (рис. 2в), тогда как для среды, обработанной однократно на максимальном режиме, эти показатели составляли $102 \pm 3\%$ и $83 \pm 6\%$ соответственно (рис. 1б, 2б).

При двукратной обработке на максимальном режиме гибель водорослей была практически тотальной, даже при инокуляции через 168 ч после СПО ни для одной из культур за 7 дней экспозиции не отмечено тенденции к восстановлению показателей (рис. 1г, 2г).

Таблица 2. Начальная концентрация H_2O_2 (мМ) в обработанной соноплазменным разрядом среде BG-11 в момент инокуляции водорослей

Table 2. Initial H_2O_2 concentration (mM) in BG-11 medium treated with sonoplasma discharge at the time of algal inoculation

Режим	Цикл	Время после соноплазменной обработки, ч			
		0	24	48	168
Min	1	1,097	1,004	0,945	0,768
	2	1,644	1,491	1,320	1,119
Max	1	1,563	1,402	1,311	1,124
	2	2,836	2,672	2,515	2,102

Результаты свидетельствуют о необходимости учета не только стандартной 72-часовой точки оценки острой токсичности, но и последующей динамики развития тест-культур. Такой подход позволяет более полно охарактеризовать остаточное действие обработанной среды и способность микроводорослей к восстановлению количественных показателей, а также оценить экологическую безопасность применения соноплазменной обработки в технологиях водоочистки и водоподготовки.

Известно, что пероксид водорода вызывает деградацию хлорофилла, увеличивает количество внутриклеточных активных форм кислорода, что приводит к окислительному стрессу и, следовательно, к гибели клеток [11]. Также H_2O_2 вызывает ингибирование фотосинтеза, особенно у цианобактерий

[28], но при низких концентрациях может наблюдаться временное снижение квантового выхода фотосинтеза (F_v/F_m) с последующим восстановлением, что свидетельствует об адаптационном ответе. Для охрофитовых водорослей *Aureococcus anophagefferens*, вызывающих регулярное «цветение» воды, показана сильная альгицидная активность пероксида водорода уже при концентрации $1,6 \text{ мг/дм}^3$ (менее $0,05 \text{ мМ}$) [29]. А 50% ингибирование роста *M. aeruginosa* при однократном добавлении H_2O_2 при высокой интенсивности облучения наблюдается при концентрации $0,27 \text{ мг/дм}^3$ (менее $0,008 \text{ мМ}$) [16].

В ходе наших экспериментов отмечено, что зеленая водоросль *S. quadricauda*, как более толерантный вид, восстанавливает свои количественные показатели даже при инокуляции через 48 ч после СПО в среду, обработанную на минимальном режиме работы установки (рис. 1а), содержание пероксида водорода в которой составляет $0,95 \text{ мМ}$ (табл. 2). При этом через короткий промежуток времени после инокуляции уровень ингибирования флуоресценции по сравнению с контролем составляет 20–24%, к 1-м суткам экспозиции в обработанной соноплазменным разрядом среде он составляет 75–77%, но уже со 2-х суток экспозиции начинается интенсивное восстановление количественных показателей и физиологической активности микроводорослей. В то же время другой вид зеленых водорослей, *A. arcuatus*, демонстрирует большую чувствительность и при идентичных условиях постановки эксперимента (однократная обработка на минимальном режиме, 48 ч после СПО, содержание H_2O_2 $0,95 \text{ мМ}$) уровень ингибирования по сравнению с контролем составляет 20–25% через короткое время после инокуляции, 83–85% через сутки экспозиции, но дальше продолжается снижение показателей вплоть до практически полной гибели к 3-м суткам (рис. 2а).

Влияние H_2O_2 на микроводоросли является дозозависимым и видоспецифичным. В то время как высокие концентрации оказывают ингибирующее или альгицидное действие, низкие концентрации H_2O_2 могут оказывать стимулирующее воздействие на некоторые виды микроводорослей. В ходе экспериментов мы наблюдали стимуляцию для обоих исследованных видов зеленых водорослей. При инокуляции водорослей через 168 ч в среду, обработанную однократно на минимальном режиме, у этих видов на 1–2-е сутки экспозиции фиксировали стимуляцию и усиление флуоресценции по сравнению с контролем: на 8–13% для *S. quadricauda* (рис. 1а) и на 11–19% для *A. arcuatus* (рис. 2а).

Низкие концентрации H_2O_2 могут стимулировать рост и продуктивность некоторых видов зеленых водорослей благодаря эффекту гормезиса, когда низкие дозы стрессового фактора вызывают адаптационный ответ, приводящий к усилению метаболической активности [30, 31]. Также окислительный стресс, вызванный низкими концентрациями H_2O_2 , может активировать защитные механизмы, включая синтез антиоксидантных пигментов, например показано что низкие концентрации H_2O_2 ($0,1 \text{ мМ}$) могут стимулировать продукцию астаксантина у зеленой микроводоросли *Chlorococcum* sp. [32]. Также низкие концентрации H_2O_2 индуцируют экспрессию антиоксидантных ферментов, таких как каталаза, пероксидаза и супероксиддисмутаза, что усиливает общую

устойчивость клеток к окислительному стрессу [33]. Ранее показано, что стимулирующие концентрации пероксида водорода для зеленых водорослей находятся в диапазоне 0,01–0,1 мМ [32]. Через 168 ч после СПО (1 цикл обработки, режим Min) содержание пероксида в среде составляло 0,77 мМ (табл. 2) и непосредственно после инокуляции водорослей уровень флуоресценции по сравнению с контролем увеличивался незначительно (на 3–4%), но уже через сутки кратно возрастал. В присутствии микроводорослей разложение пероксида водорода происходит значительно быстрее, чем в среде без альгофлоры, благодаря наличию у водорослей эффективных ферментативных систем (каталазы, пероксидазы и других антиоксидантных ферментов), которые эволюционно развились для защиты клеток от окислительного стресса, вызванного активными формами кислорода, включая пероксид водорода [34–36]. С учётом данных литературы о быстром разложении H_2O_2 в присутствии микроорганизмов [17], концентрация H_2O_2 после инокуляции водорослей могла существенно снижаться уже в течение первых суток экспозиции. В результате H_2O_2 мог переходить из ингибирующего диапазона концентраций в диапазон, способный оказывать стимулирующее действие на рост зеленых водорослей. Однако наблюдаемый эффект был кратковременным и прослеживался не более 2–3 суток. Поскольку прямое измерение концентрации H_2O_2 после инокуляции микроводорослей в рамках настоящей работы не проводилось, данная интерпретация требует дополнительной экспериментальной проверки.

Таким образом, остаточный пероксид водорода после СПО не только определяет потенциальную токсичность обработанной среды, но и может выступать фактором кратковременной стимуляции роста водорослей при снижении его концентрации до сублетального или стимулирующего диапазона. Это важно учитывать при оценке возможности сброса обработанной воды в природные водные объекты, поскольку преждевременный сброс может привести не к подавлению, а к временному усилению развития микроводорослей. Следовательно, экологически безопасным следует считать такой момент сброса, при котором в обработанной среде отсутствует как альгицидное, так и стимулирующее действие, подтвержденное по показателям роста или уровня флуоресценции тест-культуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водные среды, прошедшие соноплазменную обработку, обладают выраженным альгицидным действием, степень и продолжительность которого зависят от режима и кратности обработки и определяются не только содержанием пероксида водорода.

Для обеспечения альгицидного эффекта, приводящего к практически тотальной гибели водорослей и сохраняющегося не менее 24 ч, достаточно однократной соноплазменной обработки на минимальном режиме, требующем наименьших энергозатрат. При дальнейшем хранении среды оказываемое токсическое действие сильно зависит от индивидуальной чувствительности видов и кратности обработки. Для обеспечения более длительного

альгицидного эффекта необходима либо двукратная обработка на минимальном режиме, продлевающая альгицидное воздействие не менее чем до 48 ч, либо обработка на максимальном режиме, требующем больших затрат энергии, но обеспечивающем выраженный альгицидный эффект не менее чем на 48 ч при однократной обработке, и не менее чем на 168 ч при двукратной.

При однократной соноплазменной обработке на минимальном режиме водные среды оказывают острое токсическое действие в первые сутки после СПО, а через 168 ч среда становится полностью безопасной для исследованных видов зеленых микроводорослей и даже может оказывать кратковременное стимулирующее действие.

Статья подготовлена в рамках проекта «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения» по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

ACKNOWLEDGEMENT

The article was prepared within the project «The “Clean Water” project as the most important component of cooperation between the Russian Federation and the countries of the Global South: socio-economic and technological dimensions» supported by the grant from Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation program for research projects in priority areas of scientific and technological development (Agreement no. 075-15-2024-546).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Fang, Y., Hariu, D., Yamamoto, T., & Komarov, S. (2019). Acoustic cavitation assisted plasma for wastewater treatment: Degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.*, 52, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.003>.
2. Rong, J., Zhu, K., & Chen, M. (2019). Study on purification technology of polyacrylamide wastewater by non-thermal plasma. *Plasma Sci. Technol.*, 21(5), 054008. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aafceb>.
3. Foster, J., Sommers, B.S., Gucker, S.N., Blankson, I.M., & Adamovsky, G. (2012). Perspectives on the interaction of plasmas with liquid water for water purification. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 40(5), 1311–1323. <https://doi.org/10.1109/tps.2011.2180028>.
4. Chen, C.W., Lee, H.M., Chen, S.H., Chen, H.L., & Chang, M.B. (2009). Ultrasound-assisted plasma: A novel technique for inactivation of aquatic microorganisms. *Environ. Sci. Technol.*, 43(12), 4493–4497. <https://doi.org/10.1021/es900345z>.

5. Barjasteh, A., Dehghani, Z., Lamichhane, P., Kaushik, N., Choi, E.H., & Kaushik, N.K. (2021). Recent progress in applications of non-thermal plasma for water purification, bio-sterilization, and decontamination. *Appl. Sci.*, 11(8), 3372. <https://doi.org/10.3390/app11083372>.
6. Mason, T.J., Joyce, E., Phull, S.S., & Lorimer, J.P. (2003). Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrason. Sonochem.*, 10(6), 319–323. [https://doi.org/10.1016/s1350-4177\(03\)00102-0](https://doi.org/10.1016/s1350-4177(03)00102-0).
7. Cui, Y., Cheng, J., Chen, Q., & Yin, Z. (2018). The types of plasma reactors in wastewater treatment. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 208(1), 012002. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/208/1/012002>.
8. Abramov, V.O., Abramova, A.V., Cravotto, G., Nikonov, R.V., Fedulov, I.S., & Ivanov, V.K. (2021). Flow-mode water treatment under simultaneous hydrodynamic cavitation and plasma. *Ultrason. Sonochem.*, 70, 105323. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105323>.
9. Suresh, R., Rajoo, B., Chenniappan, M., & Palanichamy, M. (2021). Treatment possibilities of electrical discharge non-thermal plasma for industrial wastewater treatment-review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 1055(1), 012018. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1055/1/012018>.
10. Zeghioud, H., Nguyen-Tri, P., Khezami, L., Amrane, A., & Assadi, A.A. (2020). Review on discharge plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>.
11. Foo, S.C., Chapman, I.J., Hartnell, D.M., Turner, A.D., & Franklin, D.J. (2020). Effects of H₂O₂ on growth, metabolic activity and membrane integrity in three strains of *Microcystis aeruginosa*. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27(31), 38916–38927. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09729-6>.
12. Vermilyea, A.W., Dixon, T.C., & Voelker, B.M. (2010). Use of H₂¹⁸O₂ to measure absolute rates of dark H₂O₂ production in freshwater systems. *Environ. Sci. Technol.*, 44(8), 3066–3072. <https://doi.org/10.1021/es100209h>.
13. Dixon, T.C., Vermilyea, A.W., Scott, D.T., & Voelker, B.M. (2013). Hydrogen peroxide dynamics in an agricultural headwater stream: Evidence for significant nonphotochemical production. *Limnol. Oceanogr.*, 58(6), 2133–2144. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.6.2133>.
14. Marsico, R.M., Schneider, R.J., Voelker, B.M., Zhang, T., Diaz, J.M., Hansel, C.M.; & Ushijima, S. (2015). Spatial and temporal variability of widespread dark production and decay of hydrogen peroxide in freshwater. *Aquat. Sci.*, 77(4), 523–533. <https://doi.org/10.1007/s00027-015-0399-2>.
15. Skurlatov Y.I., & Ernestova L.S. (1998). The impact of human activities on freshwater aquatic systems. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 26(1), 5-12. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-401x\(199801\)26:1<5::aid-ahch5>3.0.co;2-2](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-401x(199801)26:1<5::aid-ahch5>3.0.co;2-2).
16. Drábková, M., Admiraal, W., & Maršálek, B. (2006). Combined exposure to hydrogen peroxide and light-selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms. *Environ. Sci. Technol.* 41(1), 309–314. <https://doi.org/10.1021/es060746i>.
17. Cooper, W.J., Shao, C., Lean, D.R.S., Gordon, A.S., & Scully, F.E., Jr. (1994). *Factors affecting the distribution of H₂O₂ in surface waters*. In: *Environmental chemistry of lakes and reservoir (Advances in Chemistry, 237)*. Wash.: American Chemical Society (pp. 391–422). <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0237.ch012>.
18. Wang G.S., Hsieh S.T., & Hong C.S. (2000). Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, 34(15), 3882–3887. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00120-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00120-2).
19. Ip, P.-F., & Chen, F. (2005). Employment of reactive oxygen species to enhance astaxanthin formation in *Chlorella zofingiensis* in heterotrophic culture. *Process Biochem.*, 40(11), 3491–3496. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.014>.
20. *Algal culturing techniques* (2005). Andersen, R.A. (ed.). Elsevier Academic Press.
21. Mikhalev, E., Kamler, A., Bayazitov, V., Sozarukova, M., Nikonov, R., Fedulov, I., Mel'nik, E., Ildyakov, A., Smirnov, D., Volkov, M., Varvashenko, D., & Cravotto, G. (2024). Sonoplasma

- frequency tuning of electric pulses to modulate and maximise reactive oxygen species generation. *Water*, 16(19), 2753. <https://doi.org/10.3390/w16192753>.
22. Missen, R.W., & Smith, W.R. (1990). The permanganate-peroxide reaction: Illustration of a stoichiometric restriction. *J. Chem. Educ.*, 67(10), 876. <https://doi.org/10.1021/ed067p876>.
 23. Klassen, N.V., Marchington, D., & McGowan, H.C.E. (1994). H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KMnO₄ titration. *Anal. Chem.*, 66(18), 2921–2925. <https://doi.org/10.1021/ac00090a020>
 24. OECD (2011). Test No. 201: Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test, OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 2. Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264069923-en>
 25. Chen, Z., Liu, D., Chen, C., Xu, D., Liu, Z., Xia, W., Rong, M., & Kong, M.G. (2018). Analysis of the production mechanism of H₂O₂ in water treated by helium DC plasma jets. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 51(32), 325201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad0eb>.
 26. Cao, Y., Qu, G., Li, T., Jiang, N., & Wang, T. (2018). Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: Formation, measurement, mechanisms and mass transfer. *Plasma Sci. Technol.*, 20(10), 103001. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aacff4>.
 27. Vlad, I.-E.; & Anghel, S.D. (2017). Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas. *J. Electrostat.*, 87, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2017.06.002>.
 28. Drábková, M.; Matthijs, H.C.P., Admiraal, W., & Maršálek, B. (2007). Selective effects of H₂O₂ on cyanobacterial photosynthesis. *Photosynthetica*, 45(3), 363–369. <https://doi.org/10.1007/s11099-007-0062-9>.
 29. Randhawa, V., Thakkar, M., & Wei, L. (2012). Applicability of hydrogen peroxide in brown tide control – culture and microcosm studies. *PLoS ONE*, 7(10), e47844. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0047844>.
 30. Yu, X., Chen, L., & Zhang, W. (2015). Chemicals to enhance microalgal growth and accumulation of high-value bioproducts. *Front. Microbiol.*, 6, 56. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00056>.
 31. Wang, B., Song, Q., Long, J., Song, G., Mi, W., & Bi, Y. (2019). Optimization method for Microcystis bloom mitigation by hydrogen peroxide and its stimulative effects on growth of chlorophytes. *Chemosphere*, 228, 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.138>.
 32. Ma, R. Y.-N., & Chen, F. (2001). Enhanced production of free trans-astaxanthin by oxidative stress in the cultures of the green microalga *Chlorococcum* sp. *Process Biochem.*, 36(12), 1175–1179. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(01\)00157-1](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(01)00157-1).
 33. Ugya, A.Y., Imam, T.S.; Li, A., Ma, J., & Hua, X. (2019). Antioxidant response mechanism of freshwater microalgae species to reactive oxygen species production: A mini review. *Chemistry and Ecology*, 36(2), 174–193. <https://doi.org/10.1080/02757540.2019.1688308>.
 34. Collén, J., & Pedersén, M. (1996). Production, scavenging and toxicity of hydrogen peroxide in the green seaweed *Ulva rigida*. *Eur. J. Phycol.*, 31(3), 265–271. <https://doi.org/10.1080/09670269600651471>.
 35. Mallick, N., & Mohn, F.H. (2000). Reactive oxygen species: Response of algal cells. *J. Pl. Physiol.*, 157(2), 183–193. [https://doi.org/10.1016/s0176-1617\(00\)80189-3](https://doi.org/10.1016/s0176-1617(00)80189-3).
 36. Rezayian, M., Niknam, V., & Ebrahimzadeh, H. (2019). Oxidative damage and antioxidative system in algae. *Toxicol. Rep.*, 6, 1309–1313. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.10.001>.



Утилизация и биodeградация отходов

УДК 665.63:628.54:547.68

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26104

Ресурсосберегающая конверсия нефтегазохимических отходов в сырье для получения тетрацена и его гомологов

Т. В. Дрaбкова¹✉, С. М. Турабджанов¹

¹Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан,
e-mail: tatyana111183@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.12.2025 г.; после доработки: 02.04.2026 г.; принята в печать: 07.04.2026 г.

Аннотация – В условиях растущего спроса на инновационные подходы к управлению промышленными отходами нефтегазовой отрасли предлагается стратегия преобразования смолистых продуктов пиролиза в ценные химические компоненты. Основное внимание уделено утилизации дегтеобразных материалов, образующихся на Устюртском газохимическом комплексе в Каракалпакстане (СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical»). Разработана последовательность операций фракционированной вакуумной дистилляции для выделения тетрацена – полициклического ароматического углеводорода (ПАУ) – и его гомологов (метил- и этилтетраценов). Метод обеспечивает выход целевой фракции до 7,2% мас. от исходного сырья, минимизируя экологические риски и повышая ресурсную эффективность. Полученные результаты подтверждают перспективность использования вторичного сырья для последующего синтеза амфолитных сорбентов, применяемых в очистке водных сред, что способствует устойчивому развитию региона.

Ключевые слова: пиролизные остатки, тетрацен, гомологи, амфолитные сорбенты, вторичное сырье, нефтегазовые отходы.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 665.63:628.54:547.68

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26104

Resource-efficient conversion of petrochemical waste into feedstock for the production of tetracene and its homologues

Tatyana V. Drabkova¹✉, and Sadritdin M. Turabdzhanov¹

¹Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: tatyana111183@mail.ru

Received: December 5, 2025; Revised: April 2, 2026; Accepted: April 7, 2026

Abstract – In the context of growing demand for innovative approaches to industrial waste management in the oil and gas sector, a strategy for converting tarry pyrolysis by-products into valuable chemical components is proposed. The study focuses on the utilization of tar-like materials generated at the Ustyurt Gas-to-Chemicals Complex in the Republic of Karakalpakstan (Uz-Kor Gas Chemical JV LLC). A sequential process involving fractionated vacuum distillation has been

developed to isolate tetracene – a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) – and its homologues (methyl- and ethyltetracenes). The method provides a yield of the target fraction of up to 7.2% wt. relative to the initial feedstock, while minimizing environmental risks and enhancing resource efficiency. The obtained results confirm the potential of secondary raw materials for the subsequent synthesis of ampholytic sorbents used in the treatment of aqueous media, thereby contributing to the sustainable development of the region.

Keywords: pyrolysis residues, tetracene, homologues, ampholytic sorbents, secondary raw materials, oil and gas waste.

ВВЕДЕНИЕ

Современные экологические проблемы и необходимость бережного использования ресурсов требуют поиска эффективных решений для переработки побочных продуктов промышленности.

В нефтегазовом комплексе Узбекистана, где добыча и переработка углеводородов составляют важную основу экономики, ежегодно образуются значительные объемы смолистых веществ – результат термического разложения сырья. Эти материалы, часто классифицируемые как отходы, содержат потенциально полезные соединения, способные стать основой для новых технологий.

Особое внимание уделяется Устюртскому газохимическому комплексу СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical», расположенному в Каракалпакстане [1]. Созданный в 2008 году как совместное предприятие «Узбекнефтегаз» и корейского консорциума, комплекс специализируется на глубокой переработке природного газа из месторождений Сургиль, Восточного и Северного Бердах. Ежегодная мощность более 3,0 млрд м³ газа, из которых производится 387 тыс. тонн полиэтилена, 83 тыс. тонн полипропилена, 102 тыс. тонн пиролизного дистиллята и 8 тыс. тонн пиролизного масла. Процесс включает газоразделение и пиролиз, где газоконденсат фракционируется на метан, этан, сжиженный газ и конденсат, а затем направляется в печь для получения олефинов. Однако на этом этапе неизбежно формируются тяжелые фракции – смолистые остатки, известные как «пиролизное масло» или дегтеобразный продукт – именуемый тар-продуктом (рис. 1) [2, 3].

По данным исследований, эти остатки представляют собой вязкую массу темно-коричневого или зеленоватого оттенка с резким ароматом, содержащую ароматические углеводороды, гетероциклы и высокомолекулярные соединения [2, 3]. В Узбекистане нефтегазовый сектор ежегодно генерирует большие объемы смолистых пиролизных остатков (около 21 тонны в сутки), требующие срочных мер по переработке. Традиционные методы утилизации, включая сжигание или захоронение, не только неэффективны, но и усугубляют проблемы загрязнения, особенно в аридном климате Каракалпакстана, где экосистема уязвима к антропогенному воздействию.

Предлагаемый подход ориентирован на конверсию этих остатков в ресурс для синтеза амфолитных сорбентов – материалов с двусторонней ионной активностью, идеальных для удаления загрязнителей из стоков в процессе

очистки сточной воды предприятий [4, 5]. Центральным элементом становится тетрацен, четырехкольцевой ПАУ, извлекаемый из тяжелых фракций. Его применение позволяет снизить зависимость от импортных реагентов, стоимость которых высока из-за дефицита. В контексте глобальных тенденций к циркулярной экономике такая трансформация не только минимизирует отходы, но и усиливает химическую безопасность производства, предотвращая утечки токсичных веществ.

В настоящей работе разработана и экспериментально обоснована ресурсосберегающая технология последовательной фракционированной вакуумной дистилляции (15–20 кПа) с последующей низкотемпературной кристаллизацией. Ресурсосбережение достигается за счет вовлечения 59 % отходов в полезные продукты вместо традиционного захоронения или сжигания, при минимальных технологических потерях (1 %) и возможности полной конверсии кубового остатка в технический углерод или битумные материалы. Экологическая и экономическая целесообразность процесса подтверждена экспериментальными данными и соответствует принципам циркулярной экономики [6, 7].

Выбор тетраценовой фракции в качестве сырья для синтеза амфолитных сорбентов обоснован ее структурными особенностями: развитой плоской конденсированной ароматической системой ($C_{18}H_{12}$ и алкилгомологи), которая после направленной функционализации (введение катионообменных и анионообменных групп) обеспечивает формирование полимерной матрицы с высокой химической и термической стабильностью. Получаемые амфолитные сорбенты сочетают свойства обоих типов ионообменников и позволяют в одном цикле эффективно удалять из воды разнородные ионные примеси (катионы тяжелых металлов, анионы хлоридов, сульфатов, карбонатов). Это особенно важно для ультратонкой очистки сточных вод предприятий, где даже следовые количества Ca^{2+} , Mg^{2+} , тяжелых металлов и кремниевой кислоты требуют высокоэффективных методов очистки. Амфолитные сорбенты на основе тетраценовой матрицы демонстрируют высокую селективность и емкость именно к ионам-«ядам», превосходя традиционные методы (ионный обмен и обратный осмос) [8, 9]. Таким образом, конверсия тетраценовой фракции превращает технологию утилизации отходов в инновационный процесс создания продукта с высокой добавленной стоимостью для очистки сточных вод предприятий.

Целью работы является демонстрация технологической цепочки по получению тетраценовой фракции (и его гомологов) из пиролизных остатков, с акцентом на ее интеграцию в производство сорбентов для очистки сточных вод и водоподготовки. Это способствует реализации национальных программ по устойчивому развитию в нефтегазовой отрасли Узбекистана.

Глобальные исследования пиролизных отходов подчеркивают их потенциал как источника ПАУ [6, 10]. В Узбекистане аналогичные материалы из тар-продукта анализировались на предмет содержания индена, нафталина и гомологов и др. [11], что позволяет превратить их из балласта в целевой продукт. Традиционно такие остатки перерабатывают пиролизными

установками для получения топлива, газа и кокса. В Центральной Азии, включая Узбекистан, фокус на нефтегазовых проектах, где пиролиз газа приводит к фракциям с высоким содержанием ароматических соединений. Исследования показывают, что вакуумная дистилляция эффективна для разделения на легкие и тяжелые компоненты, минимизируя образование вторичных смол [7].

Для синтеза сорбентов ПАУ, включая тетрацен и его гомологи, используются как мономеры. Амфолитные полимеры на их основе могут демонстрировать высокую селективность к ионам металлов и органике в стоках [5, 12]. В контексте Узбекистана, где стоки загрязнены, такие материалы критичны для безопасности. Отсутствие локальных источников стимулирует разработку на базе местных отходов, как в случае с пироконденсатом, содержащим до 20 % ароматических фракций. Разработанный авторами способ получения аминокарбоксильного амфолита на основе тар-продукта в настоящее время находится на стадии патентования [4].



Рис. 1. Внешний вид тар-продукта (пиролизного дегтя) СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical»

Fig. 1. Appearance of the tar-product (pyrolysis tar) from Uz-Kor Gas Chemical JV LLC

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смолистый тар-продукт, полученный на СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical», из пиролиза газоконденсата, представляет собой хрупкую черную массу с температурой плавления 60-70°C и кипения 270-280°C. Он растворим в толуоле и хлороформе [2, 3, 11], содержит моно- и полициклические структуры. Для экспериментов использована проба массой 7000 г, измельченная до гранул <1 мм.

Фракционированная вакуумная дистилляция проведена в герметичной системе при 15-20 кПа, контролируемом манометром. Нагрев 5°C/мин >400°C. Фракции собирались по температурам:

I фракция – 50 – 270°C;

II фракция – 270 – 320°C;

III фракция – 320 – 360°C;

IV фракция – 360 – >400°C (целевая).

Полученную фракцию (обогащенная тетраценом (C₁₈H₁₂) и его метил- и этилзамещенными гомологами, 630 г) охлаждали до температуры –5 °C и

выдерживали в этих условиях до 48 ч. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали под вакуумом, при этом выделяли $503 \pm 3,0$ г кристаллического продукта, представленного преимущественно тетраценом и его алкилзамещенными гомологами (рис. 1).

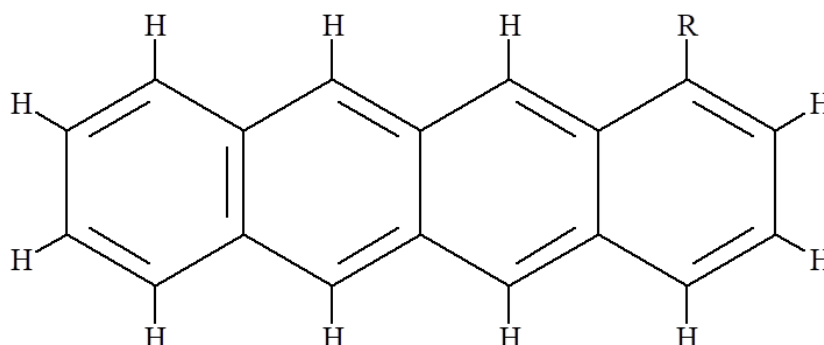


Рис. 1. Структурная формула тетрацена ($R = H$) и алкилзамещенного тетрацена ($R = CH_3, C_2H_5$).

Fig. 1. Structural formula of tetracene ($R = H$) and alkyl-substituted tetracene ($R = CH_3, C_2H_5$).

Расчеты материального баланса и эффективности разделения проведены на основе классического балансового уравнения:

$$\sum m_i + m_k + m_p = m_0 = 7000 \text{ г}$$

где m_i – масса i -й дистилятной фракции, m_k — масса кубового остатка, m_p – технологические потери, m_0 – масса исходного смолистого пиролизного остатка.

Экспериментально подтверждено полное соблюдение баланса с погрешностью $\leq 0,1$ %. Для ключевых пар компонентов в системе получены значения $\alpha = 1,2-1,5$ (± 5 %), что обеспечивает четкое фракционное разделение в выбранных температурных интервалах.

Выход целевой тетраценсодержащей фракции рассчитан по формулам:

$$\eta_{\text{дист}} = \frac{m_{\text{дист}}}{m_0} \cdot 100 \% = \frac{630}{7000} \cdot 100 \% = 9,0 \%$$

$$\eta_{\text{крист}} = \frac{m_{\text{крист}}}{m_0} \cdot 100 \% = \frac{503}{7000} \cdot 100 \% = 7,2 \%$$

Селективность фракционирования оценивали коэффициентом относительной летучести α [6, 13]:

$$\alpha = \frac{P_i}{P_{\text{ср}}}$$

где α – коэффициент относительной летучести (селективности фракционирования), характеризующий эффективность разделения компонентов смеси;

P_i – парциальное давление пара i -го компонента (нафталин, флуорен, антрацен, тетрацен и их гомологи) при заданной температуре и пониженном давлении 15–20 кПа;

P_{cp} – средневзвешенное парциальное давление всех летучих компонентов смеси в паровой фазе.

Парциальные давления P_i рассчитывали по уравнению Антуана [10, 13]:

$$\lg P_i = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

где T – температура (°C); A_i , B_i , C_i – эмпирические константы, характерные для каждого вещества. Константы Антуана для индивидуальных ПАУ (нафталин, фенантрен, антрацен, тетрацен) [13] и справочной литературы по физико-химическим свойствам углеводородов [10, 14]. Для метил- и этилзамещенных гомологов тетрацена, отсутствующих в справочных базах, использовали экстраполяцию на основе экспериментальных температур кипения, с применением уравнения Клаузиуса–Клапейрона [14].

Клаузиуса–Клапейрона на основе экспериментально определенных температур кипения [14].

Средневзвешенное давление P_{cp} определяли по правилу аддитивности с учетом мольных долей компонентов в исходном сырье [4, 6]:

$$P_{cp} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в исходном тар-продукте; P_i – его парциальное давление при заданной температуре.

Для ключевых пар компонентов получены значения $\alpha=1,2-1,5$ ($\pm 5\%$), что обеспечивает четкое фракционное разделение в выбранных интервалах. Выход целевой тетраценсодержащей фракции составил 9,0 мас. % (дистиллят) и 7,2 мас. % (кристаллический продукт).

Кубовый остаток (40,00 мас. %) представляет собой нелетучую тяжелую фракцию (>400 °C), состоящую преимущественно из пента- и полициклических ПАУ, асфальтенов и полимеризованных смол; он может быть направлен на производство технического углерода или битумных материалов. Минимальные технологические потери (1,00 %) и высокие значения селективности α подтверждают оптимальность выбранного режима вакуумной дистилляции и высокую воспроизводимость технологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Таблица 1 систематизирует результаты фракционной вакуумной дистилляции дегтеобразного тар-продукта. Полученные данные наглядно демонстрируют эффективность предложенного технологического подхода для разделения сложной многокомпонентной смеси (рис. 2, 3). Было выделено четыре дистиллятные фракции в четких температурных интервалах, что свидетельствует о высокой селективности процесса под вакуумом.

Таблица 1. Фракционный состав дегтеобразного продукта вакуумной дистилляции**Table 1.** Fractional composition of the tar-like product from vacuum distillation

Фракция	Компоненты	Температура, °С	Масса, г	Выход, мас. %
I	Нафталин, легкие ПАУ, гетероциклы	50–270	1750	25,0
II	Флуорен, фенантрен, гетероциклы	270–320	1050	15,0
III	Антрацен и гомологи, следы тетрацена	320–360	700	10,0
IV (целевая)	Тетрацен, метил-/этилтетрацены	360–400	630 (дист.); 503 (крист.)	9,0 (дист.); 7,2 (крист.)
Кубовый остаток	Пентациклациклические ПАУ, асфальтены, смолы	>400	2800	40,0
Потери	Испарение, адгезия	50–400	70	1,0
Итого	Полный состав	50–>400	7000	100,0

Ключевым результатом является выделение целевой фракции IV (360–>400°C) с выходом 9,0 % от массы сырья, которая обогащена тетраценом и его гомологами (рис. 3). Последующая низкотемпературная кристаллизация позволила получить концентрированный кристаллический продукт с суммарным выходом 7,2%, что подтверждает практическую применимость метода для извлечения ценных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Полный материальный баланс с погрешностью $\leq 0,1\%$ и минимальные технологические потери (1,0%) подчеркивают технико-экономическую эффективность и воспроизводимость разработанной схемы.

Важным аспектом, обеспечивающим комплексность процесса, является наличие полезных применений для всех полученных фракций, что приближает технологию к безотходной схеме. Легкая фракция I (нафталин и моноциклические ароматические соединения) может быть направлена на нефтехимические производства или использована как компонент жидких топлив. Фракция II (флуорен и фенантрен) представляет интерес для синтеза органических полупродуктов. Фракция III (антрацен и его гомологи) уже исследуется как сырье для ионообменных катионитов [9, 10] и имеет потенциал в производстве красителей. Кубовый остаток (40,0%), состоящий из пента- и полициклических ПАУ, асфальтенов и полимеризованных смол, идентифицирован как перспективное сырье для технического углерода, электродного кокса или модификаторов дорожных битумов [6, 8]. Таким образом, разработанный процесс обеспечивает полную конверсию исходных

отходов в полезные продукты, значительно увеличивая ресурсную эффективность.



Рис. 2. Лабораторная установка для фракционированной вакуумной дистилляции смолистого тар-продукта при остаточном давлении 15–20 кПа

Fig. 2. Laboratory setup for fractionated vacuum distillation of the tar-like product at residual pressure of 15–20 kPa



Рис. 3. Кристаллический продукт тетраценовой фракции, полученный после низкотемпературной кристаллизации при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (масса 503 г).

Fig. 3. Crystalline tetracene fraction obtained after low-temperature crystallization at $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mass 503 g).

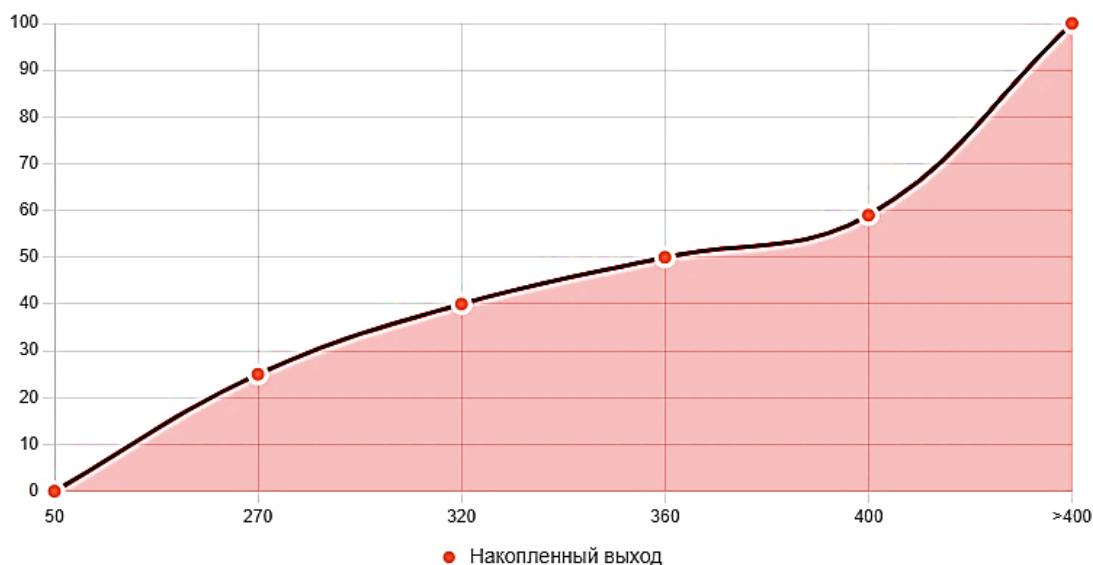


Рис. 4. Кривая вакуумной дистилляции тар-продукта (давление 15–20 кПа; , загрузка 7,0 кг)
Fig. 4. Vacuum distillation curve of the tar-product (pressure 15–20 kPa, load 7.0 kg)

Представленная кривая (рис.4.) (зависимость накопленного выхода фракций от температуры) характеризует кинетику процесса дистилляции. Четко выраженные перегибы на кривой соответствуют температурным интервалам отбора фракций, указанным в Таблице 1. Это подтверждает, что при остаточном давлении 15–20 кПа достигается эффективное разделение компонентов смеси по температурам кипения. Относительно плавный ход кривой в интервалах 270–320 $^{\circ}\text{C}$ и 320–360 $^{\circ}\text{C}$ указывает на перегонку сложных

смесей гомологов, в то время как выделенный участок для фракции 360 – >400°C подтверждает концентрирование целевых высококипящих компонентов – тетрацена и его алкилпроизводных.

Кубовый остаток (хвостовая фракция), полученный после отгонки фракции IV при температуре >400 °C и остаточном давлении 15–20 кПа, составляет 2800 г (40,00 % мас. от исходного сырья) и представляет собой черную хрупкую смолоподобную массу с температурой размягчения 115–130 °C и коксовым числом 58–62 % (по Конрадсону). Диаграмма визуализирует массовое распределение продуктов дистилляции и подчеркивает два основных потока: суммарный выход дистиллятных фракций (59,0 %), включая целевую, и кубовый остаток (40,0 %). Такое распределение обосновывает комплексный подход к утилизации отхода.

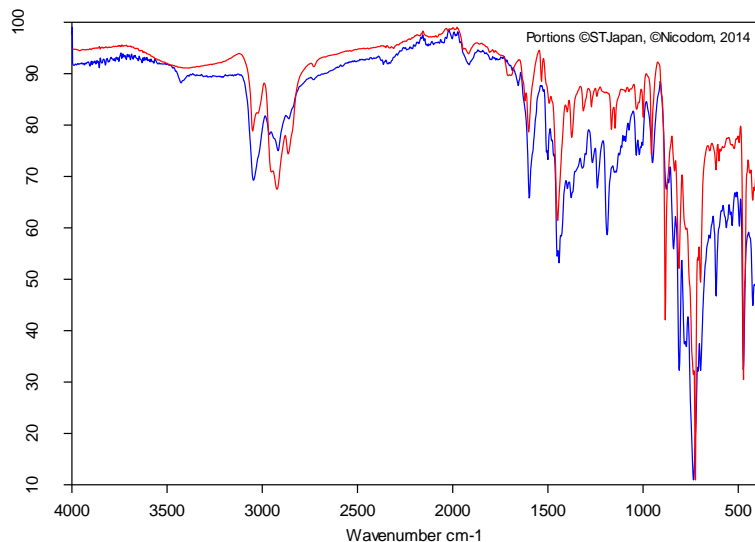
Сравнительный анализ ИК-спектров исходного сырья, обогащенной фракции и индивидуально выделенных продуктов (рис. 5–10) подтверждает эффективность фракционирования и высокую чистоту целевого тетраценового продукта. Спектр исходного тар-продукта (рис. 5) отражает сложный многокомпонентный состав с преобладанием полициклических ароматических структур. Спектр обогащенной фракции (рис. 6) демонстрирует ее обогащение целевыми ПАУ при сохранении следов алкильных гомологов.

Идентичность и чистота выделенного тетрацена (рис. 10) установлены по характерному набору полос, соответствующему линейной конденсированной системе четырех колец (нафтацен). Валентные колебания ароматических C–H связей проявляются при 3070–3080 см⁻¹, скелетные колебания C=C — в области 1590–1600 см⁻¹. В ключевой области внеплоскостных деформаций C–H (900–700 см⁻¹) наблюдается диагностический паттерн: интенсивные полосы около 895 см⁻¹ (колебания изолированных атомов водорода) и 745–720 см⁻¹ (колебания четырех соседних атомов водорода), типичные именно для тетраценового ядра.

Для подтверждения отсутствия примесей проведено прямое сравнение со спектрами индивидуально выделенных антрацена (рис. 9) и фенантрена (рис. 8). Антрацен характеризуется сильными полосами при 883 см⁻¹ и 730 см⁻¹ (линейная система трех колец), фенантрен – при 820 см⁻¹ и 760 см⁻¹ (угловая конденсация). В спектре целевого тетраценового продукта эти полосы отсутствуют, что исключает загрязнение более низкомолекулярными акенами. Минимальная интенсивность алкильных полос (2920–2850 см⁻¹) в кристаллическом продукте дополнительно свидетельствует о преобладании незамещенного тетрацена над гомологами. Чистота продукта подтверждена также селективной низкотемпературной кристаллизацией (–5°C, 48 ч), основанной на различиях в растворимости и температурах плавления (тетрацен ≈ 357 °C по литературным данным). Таким образом, ИК-спектроскопия в сочетании с методом выделения однозначно доказывает получение именно тетрацена и его гомологов высокой чистоты.

Search Library

3/2/2025 1:00:10 PM



Compound Name	COAL TAR
Molecular Formula	
Molecular Weight	
CAS Registry Number	
Sample Preparation	ATR single bounce
Reference	FR00207/ FR00207
Copyright	(c) 2014 STJapan Inc.
Entry No.	5597
Library name	ATR-LIB-PHARMA-1-472-2.S01
Library description	ATR-FTIR Pharmaceuticals Library, Vol. 1

Color	Hit Quality	Compound name	CAS Number	Molecular formula	Molecular weight
	424	COAL TAR			

Рис. 5. ИК-спектр исходного тар-продукта.

Fig. 5. IR spectrum of the initial tar-product.

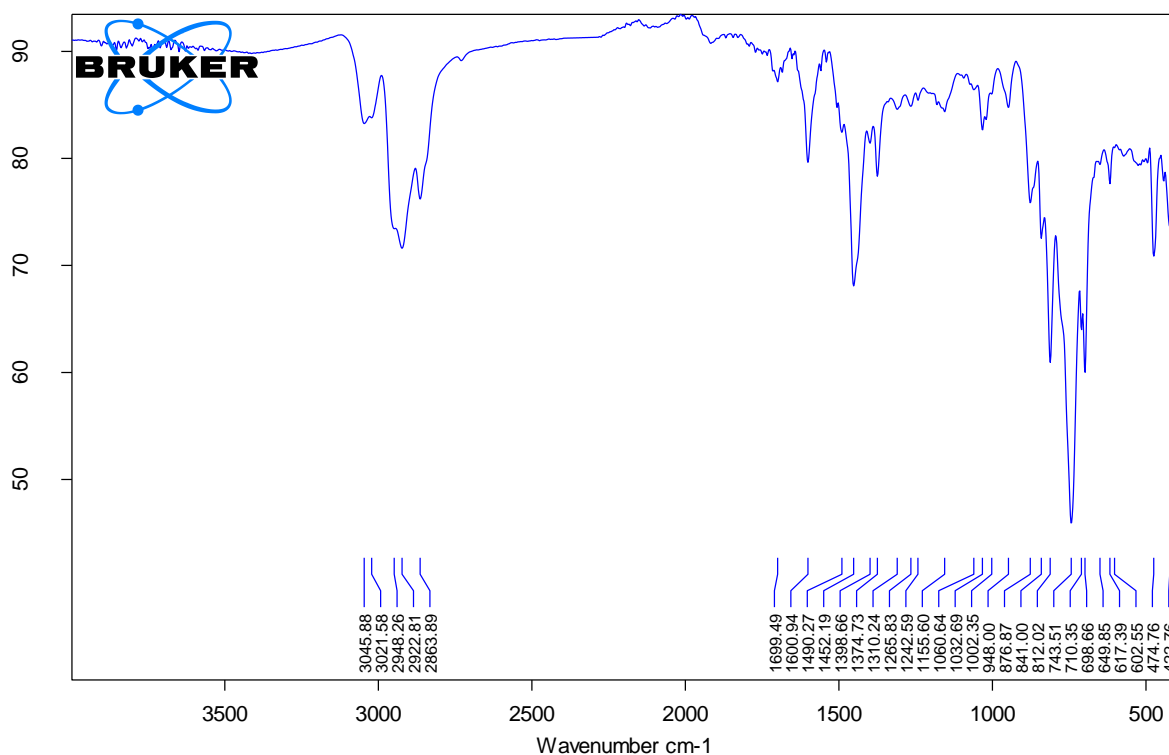


Рис. 6. ИК-спектр фракции, обогащенной тетраценом и его алкилзамещенными гомологами.

Fig. 6. FT-IR spectrum of the fraction enriched with tetracene and its alkyl-substituted homologues.

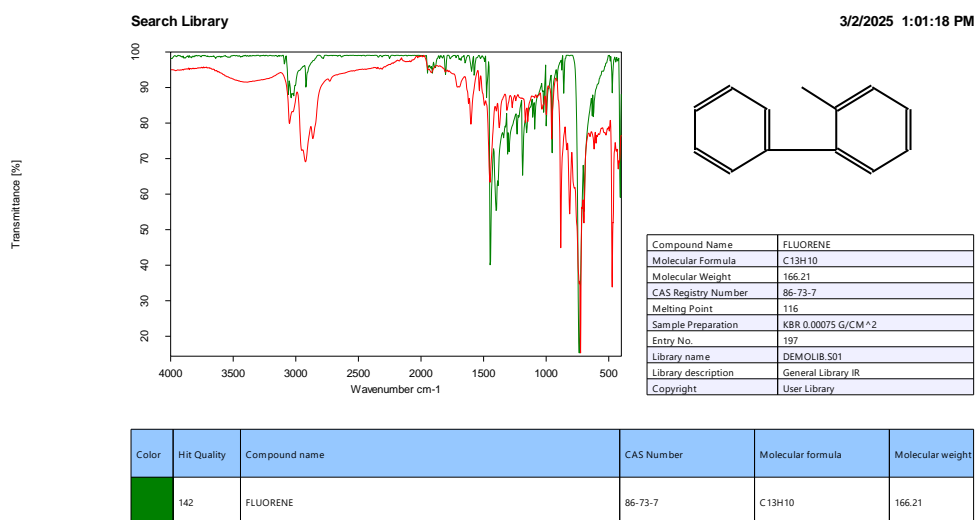


Рис. 7. ИК-спектр выделенного флуорена.
Fig. 7. IR spectrum of the isolated fluorene.

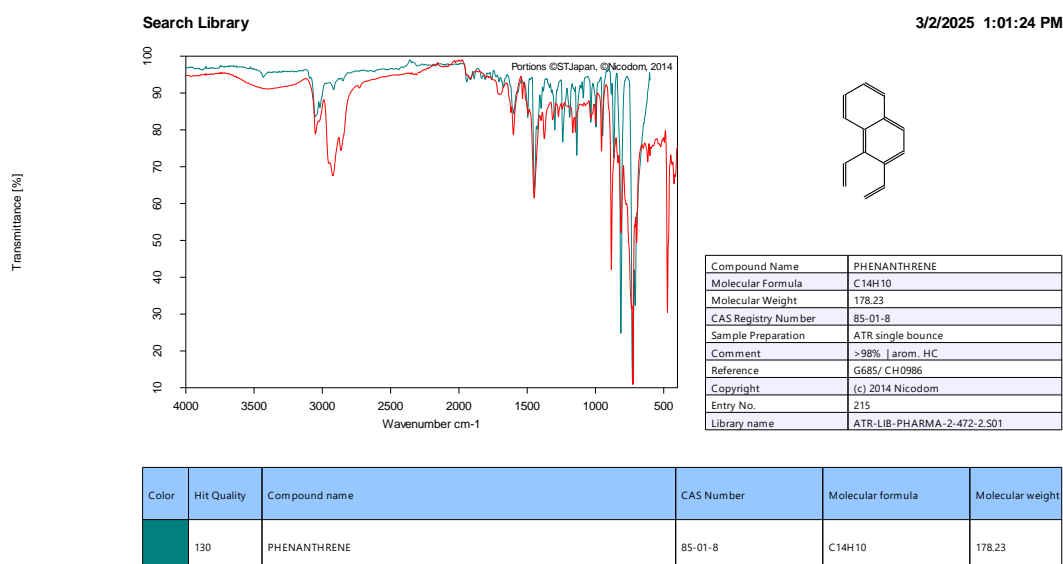


Рис. 8. ИК-спектр выделенного фенантрена.
Fig. 8. IR spectrum of the isolated phenanthrene.

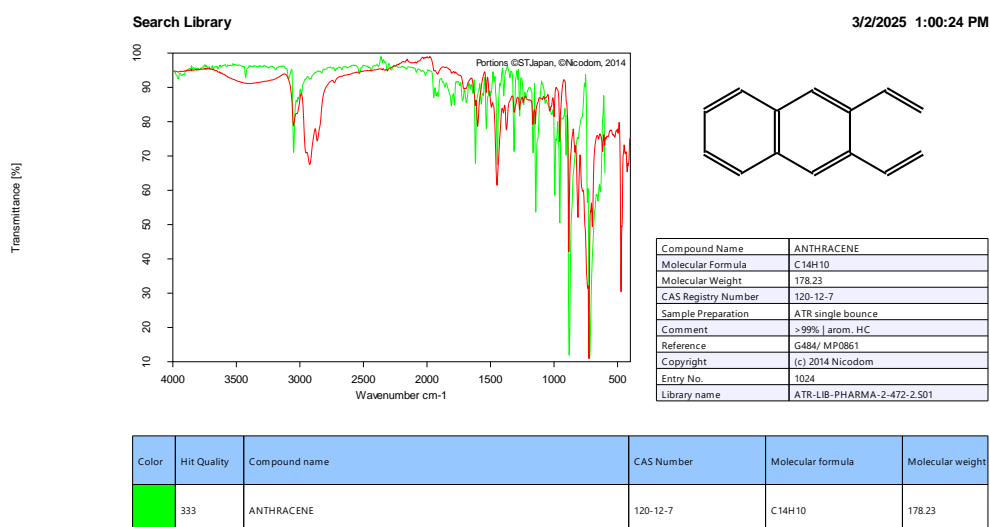


Рис. 9. ИК-спектр выделенного антрацена.
Fig. 9. IR spectrum of the isolated anthracene.

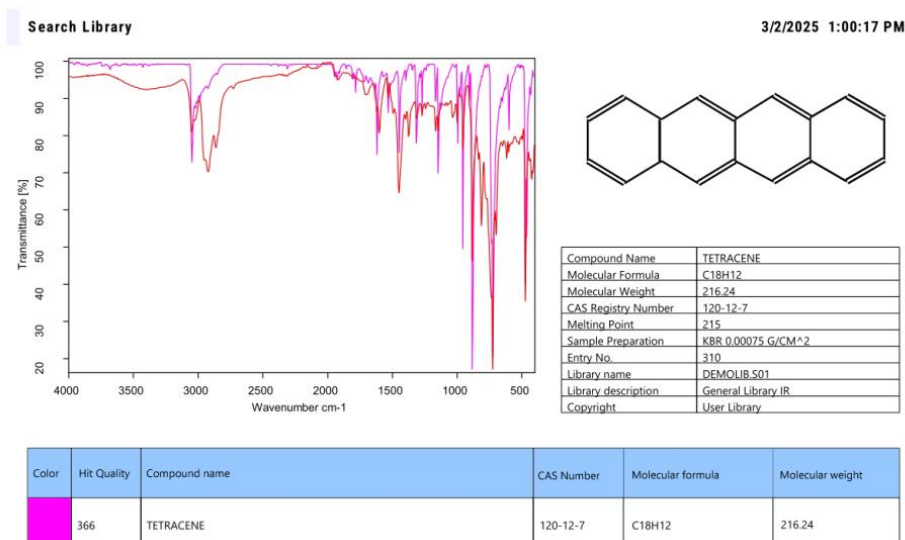


Рис. 10. ИК-спектр выделенного тетрацена

Fig. 10. IR spectrum of the isolated tetracene

Полученная тетраценсодержащая фракция выступает в качестве ключевого сырья для направленного синтеза амфолитных сорбентов, предназначенных для ультратонкой очистки технологической воды. Разработанный способ получения аминокарбоксильного амфолита на основе продуктов переработки тар-сырья защищен патентной заявкой [4], что подтверждает новизну и практическую значимость предложенного технологического решения.

Экологическая и экономическая целесообразность разработанного процесса подтверждается оригинальными экспериментальными данными: выход целевой тетраценовой фракции достигает 7,2 мас. % при суммарных потерях всего 1,0 %, а 59 % исходного сырья вовлекается в полезные продукты. Кубовый остаток (40,0 %) полностью конвертируется в сырье для технического углерода или битумов, что исключает захоронение и снижает экологическую нагрузку [6, 7]. Расчет материального баланса с погрешностью $\leq 0,1$ % и высокая селективность фракционирования ($\alpha = 1,2-1,5$) обеспечивают технико-экономическую эффективность и полное соответствие принципам циркулярной экономики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и экспериментально обоснован ресурсосберегающий способ переработки смолистых отходов пиролиза газоконденсата Устюртского газохимического комплекса. Метод основан на последовательной вакуумной дистилляции (15–20 кПа) с последующей низкотемпературной кристаллизацией и позволяет выделить фракцию, обогащенную тетраценом и его алкильными гомологами, с суммарным выходом 7,2 мас. % от исходного сырья.

Технологическая эффективность подтверждена полным материальным балансом (погрешность $\leq 0,1$ %), минимальными потерями (1,0 %) и селективностью разделения ключевых компонентов ($\alpha = 1,2-1,5$). Суммарный выход дистиллятных фракций составляет 59,0 %; кубовый остаток (40,0 %)

пригоден для получения технического углерода или битумных материалов [6, 8], что обеспечивает практически безотходную утилизацию.

Выделенная тетраценсодержащая фракция служит сырьем для направленного синтеза амфолитных сорбентов. Разработанный способ получения аминокарбоксильного амфолита на основе продуктов переработки тар-сырья защищен патентной заявкой [4]. Такие сорбенты обладают сочетанием катионо- и анионообменных свойств и могут быть эффективно использованы для глубокой очистки промышленных сточных вод от разнородных ионных примесей, включая катионы тяжелых металлов и анионы минеральных кислот.

Таким образом, предложенная технология позволяет трансформировать экологически опасные отходы в востребованные продукты водоочистки, снижая антропогенную нагрузку и способствуя внедрению принципов циркулярной экономики в нефтегазохимическом секторе Узбекистана. Для практической реализации рекомендуется масштабирование процесса синтеза сорбентов и оценка их эффективности в системах промышленной водоподготовки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Официальный сайт СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical». <http://www.uz-kor.com> (дата обращения: 01.12.2025).
2. Ахмадалиев М. А., Шарофиддинов И. И. (2021). Изучение образования тяжелых смолистых тар-продуктов при пиролизе углеводородного сырья Устюртского газоконденсата. *Universum: Технические науки*, 5(86), 20–24. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.86.5.11722>.
3. Исакулова М. Ш. (2022). Химический состав и применение тар-продукта, образующегося при пиролизе углеводородов. *Экономика и социум*, 9(100), 367–370.
4. Заявка на патент IAP 20250666 (дата подачи – 03.10.2025). Способ получения аминокарбоксильного амфолита на основе тар-продукта.
5. Драбкова Т. В., Турабджанов С. М. (2025). Разработка ионообменной установки для энергоэффективной очистки сточных вод. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*, 8(437), 167–188. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2025.08.167-188>.
6. Косарева М. А., Стахеев С. Г., Третьякова Н. А. (2022). Основные технологии переработки нефтегазового сырья. *Учебное пособие. Издательство Уральского университета, Екатеринбург*.
7. Кенжаев А. К., Нурмонов С. Э., Кодиров О. Ш. (2021). Определение состава продукта пиролиза «пиролизное масло». *Композиционные материалы*. (2), 15–17.
8. Кенжаев А. К., Нурмонов С. Э., Кодиров О. Ш. (2022). Синтез сульфокатионитов на основе вторичных продуктов. *Развитие науки и технологий*. (5), 100–110.

9. Кенжаев А. К., Нурмонов С. Э., Хакбердиев Ш. М. (2022). Синтез и свойства полиметиленафталинсульфокислоты на основе вторичного продукта пиролиза углеводородов. *Universum: химия и биология*, (7-2(97)), 31–36.
10. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. (2006). Определение строения органических соединений. *Мир, Москва*.
11. Кодиров О.Ш., Мирзакулов Х.Ч., Бердиев Х.У., Шарипова В.В. (2018). Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства. *Universum: Технические науки*, 9(54), 59–64. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6383>.
12. Drabkova T. V., Gusev A. L., & Turabdzhanov S. M. (2026). Energy-self-sufficient ion-exchange system for pre-electrolysis water treatment in green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.153860>.
13. Reid, R. C., & Prausnitz, J. M. (1987). Poling, The properties of gases and liquids. *McGrawHill Book Company, 4th Ed.; New York*.
14. Сивухин Д. В. (1990). Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. *Наука, Москва*.

References:

1. Official website of Uz-Kor Gas Chemical JV LLC. <http://www.uz-kor.com> (accessed: 01.12.2025) (in Russ.).
2. Ahmadaliev M. A., & Sharofiddinov I. I. (2021). Study of the formation of heavy tarry products during pyrolysis of Ustyurt gas condensate hydrocarbon feedstock. *Universum: Technical Sciences*, 5(86), 20–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.86.5.11722>.
3. Isakulova M. Sh. (2022). Chemical composition and application of tar product formed during pyrolysis of hydrocarbons. *Economy and Society*, 9(100), 367–370 (in Russ.).
4. Pat. 20250666 IAP. Method for producing aminocarboxylic ampholyte based on tar product. Appl. 03.10.2025 (in Russ.).
5. Drabkova T. V., & Turabdzhanov S. M. (2025). Development of an ion-exchange unit for energy-efficient wastewater treatment. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 8(437), 167–188 (in Russ.). <https://doi.org/10.15518/isjaee.2025.08.167-188>.
6. Kosareva M. A., Stakheev S. G., & Tretyakova N. A. (2022). Basic technologies for processing oil and gas raw materials. Textbook. *Ural Federal University Publishing House, Yekaterinburg*. (in Russ.).
7. Kenjaev A. K., Nurmonov S. E., & Kodirov O. Sh. (2021). Determination of the composition of the pyrolysis product “pyrolysis oil”. *Composite Materials*, (2), 15–17 (in Uzb.).
8. Kenjaev A. K., Nurmonov S. E., & Kodirov O. Sh. (2022). Synthesis of sulfocationites on the basis of secondary products. *Development of Science and Technologies*, (5), 100–110 (in Uzb.).
9. Kenjaev A. K., Nurmonov S. E., & Khakberdiev Sh. M. (2022). Synthesis and properties of polymethylene naphthalene sulfonic acid based on a secondary hydrocarbon pyrolysis product. *Universum: Chemistry and Biology*, 7(97), (2), 31–37 (in Russ.). <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13871>.
10. Pretsch E., Bühlmann P., & Affolter C. (2000). Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. *Springer, (4th ed.) Berlin*.
11. Kodirov O. Sh., Mirzakulov Kh.Ch., Berdiev Kh. U., & Sharipova V. V. (2018). Study of the chemical composition of pyrolysis production pyrocarbonate. *Universum: Technical Sciences*, 9(54), 59–64 (in Russ.). <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6383>.
12. Drabkova T. V., Gusev A. L., & Turabdzhanov S. M. (2026). Energy-self-sufficient ion-exchange system for pre-electrolysis water treatment in green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.153860>.
13. Reid, R. C., & Prausnitz, J. M. (1987). Poling, The properties of gases and liquids. *McGrawHill Book Company, 4th Ed.; New York*.

14. Sivukhin, D. V. (1990). General Course of Physics. Thermodynamics and Molecular Physics. *Nauka, Moscow*. (in Russ.).



Предупреждение аварий

УДК 66.048.914

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26108

Анализ эффективности применения конденсатоотводчиков в химической промышленности: проблемы выбора, методы диагностики и перспективные решения*И. Р. Хайруллин¹, В. С. Гасилов¹, Л. И. Хайруллина¹, О. А. Тучкова¹✉*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.04.2026 г.; после доработки: 13.05.2026 г.; принята в печать: 15.05.2026 г.

Аннотация – Конденсатоотводчики (КО) являются важными элементами пароконденсатных систем промышленных предприятий, обеспечивающими отвод конденсата из паропроводов и технологического оборудования без потерь греющего пара. От эффективности их работы зависят надежность и безопасность технологических процессов, срок службы оборудования и энергоэффективность производства в целом. В условиях современных требований к ресурсосбережению и экологической безопасности проблема корректного выбора и своевременной диагностики КО приобретает актуальность. В статье представлен анализ роли КО в различных отраслях промышленности с акцентом на специфику их применения в химическом и нефтехимическом производстве, предъявляющем повышенные требования к коррозионной стойкости материалов и надежности работы в агрессивных средах. В работе рассмотрены основные типы КО, систематизированы принципы их действия. Выполнен сопоставительный анализ преимуществ и недостатков каждого типа устройств, а также рассмотрены проблемы их эксплуатации: преждевременный выход из строя, неконтролируемые потери пара, подпор конденсата, приводящий к снижению эффективности теплообмена и риску гидроударов. Результаты проведенного анализа в совокупности с расчетом потерь пара через неисправные конденсатоотводчики свидетельствуют об объективной потребности в применении комплексного подхода к их выбору как инструмента повышения энергоэффективности предприятия.

Ключевые слова: конденсатоотводчик, энергоэффективность, методы диагностики, техническое обследование, поплавковый конденсатоотводчик, термостатический конденсатоотводчик, возврат конденсата.

Chemical accident/incident prevention

UDC 66.048.914

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26108

Analysis of the efficiency of steam traps in the chemical industry: selection issues, diagnostic methods and promising solutions*Irek R. Khairullin¹, Vladislav S. Gasilov¹, Liaisan I. Khairullina¹, and*

*Oksana A. Tuchkova*¹✉¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: March 30, 2026; Revised: May 13, 2026; Accepted: May 15, 2026

Abstract – Steam traps (ST) are essential components of industrial steam and condensate systems, ensuring the removal of condensate from steam pipelines and process equipment without loss of heating steam. The reliability and safety of technological processes, the service life of equipment, and the overall energy efficiency of production depend on their efficiency. With modern demands for resource conservation and environmental safety, the correct selection and timely diagnostics of STs is becoming increasingly important. This article analyzes the role of STs in various industries, focusing on their specific application in chemical and petrochemical production, which places increased demands on the corrosion resistance of materials and reliability in aggressive environments. The paper examines the main types of STs and systematizes their operating principles. A comparative analysis of the advantages and disadvantages of each device type is provided, along with operational issues such as premature failure, uncontrolled steam loss, and condensate back-up, which leads to reduced heat transfer efficiency and the risk of water hammer. The results of the analysis, together with the calculation of steam losses through faulty steam traps, indicate an objective need for an integrated approach to their selection as a tool for improving the energy efficiency of an enterprise.

Keywords: steam trap, energy efficiency, diagnostic methods, technical inspection, float steam trap, thermostatic steam trap, condensate return.

ВВЕДЕНИЕ

Конденсатоотводчики (КО) – это трубопроводная арматура, удаляющая конденсат и не пропускающая или ограниченно пропускающая водяной пар [1], которая играет определенную роль в поддержании эффективности и безопасности различных технологических процессов в пищевой, энергетической, химической промышленности. В условиях стремительного технологического прогресса и усиливающихся экологических требований, необходимо понимание текущих возможностей использования и вариантов потенциального применения более эффективных моделей КО.

Пароконденсатные системы широко применяются в технологических процессах химической промышленности, где тепловая энергия пара используется для работы теплообменных аппаратов и поддержания заданных температурных режимов. Эффективность функционирования таких систем во многом определяется корректной работой КО, основная роль которых заключается в том, чтобы обеспечить удаление конденсата и неконденсируемых газов без потерь рабочего пара. Накопление конденсата в теплообменном оборудовании приводит к снижению коэффициента теплопередачи, неустойчивости технологических режимов и повышению риска возникновения гидроударов.

В условиях общемировой тенденции повышения цен на энергоносители вопросы энергосбережения приобретают для российской промышленности

особую важность. В пароконденсатных системах промышленных предприятий, особенно таких энергоемких, как нефтехимические и химические производства, КО играют значимую роль в сокращении расхода пара и, как следствие, в экономии энергоресурсов. Эффективность и экономическая выгода напрямую зависят от их надежной работы, так как скопление конденсата или «пролет пара» снижает эффективность теплообменных процессов. В условиях химических производств указанные факторы приобретают особую значимость вследствие эксплуатации оборудования при высоких давлениях и воздействии коррозионно-активных сред.

Однако к настоящему времени на действующих производствах имеется значительное количество КО, установленных в качестве трубопроводной арматуры в соответствии с проектной документацией, которые морально и физически устарели, что приводит к потерям (от 16 до 19 кг/час) теплоносителя (пара) по каждой позиции [2], преждевременному выходу технологического оборудования из строя и росту эксплуатационных затрат.

В связи с этим актуальной задачей является комплексный анализ эффективности применения КО с позиций надежности, энергетической эффективности и промышленной безопасности.

Существующие исследования последних лет в значительной степени фокусируются на отдельных видах и аспектах применения КО [3–10].

Каких-либо методических рекомендаций, утвержденных приказами министерств, по выбору и методам диагностики КО, авторами не обнаружено, и настоящая публикация предполагает комплексное исследование по эффективности эксплуатации КО в современной химической промышленности.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

КО находят применение в различных отраслях промышленности. В пищевой промышленности данные устройства обеспечивают отвод конденсата из конденсаторов и калоризаторов, что способствует поддержанию теплообменных характеристик и предотвращению деструктивных процессов в оборудовании. В энергетическом секторе КО интегрированы в системы теплоснабжения и парогенерации, где их функционирование направлено на минимизацию влагонакопления и обеспечение безаварийной работы энергосистем. Для химической промышленности характерно применение КО в технологическом оборудовании, что позволяет стабилизировать термодинамические параметры процессов и снизить вероятность аварийных ситуаций [11–14].

Решение о применении КО принимается при разработке проектной документации и основывается на тщательном анализе всех критериев и характеристиках КО, таких как: подтвержденная эффективность КО; ремонтпригодность КО; совместимость с действующими системами оборудования предприятия и конкретные условия эксплуатации.

Ключевые критерии подбора КО для технологических систем предложены на схемах 1, 2.

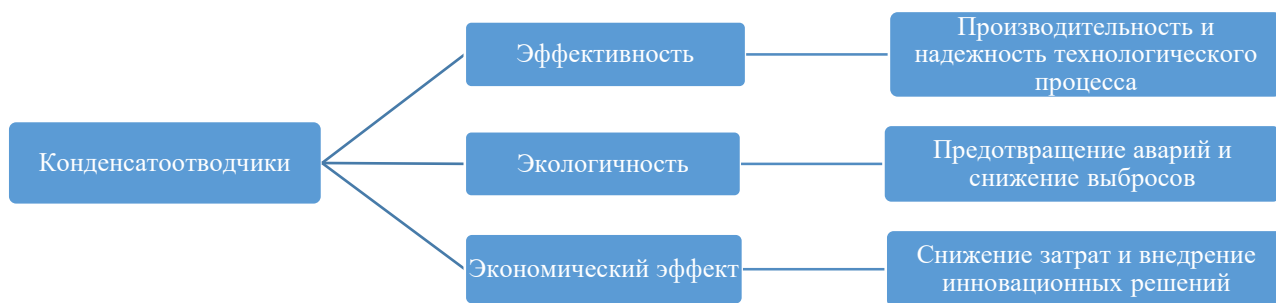


Схема 1. Основные критерии выбора конденсатоотводчиков.

Scheme 1. Main criteria for selecting steam traps.

Тип отрасли и основные требования к КО	Эксплуатационные требования	Требования энергоэффективности (экологичности)	Экономические требования
<ul style="list-style-type: none"> - химическая отрасль: • устойчивость к агрессивным средам, герметичность (безопасность) - энергетика: • работа с перегретым паром, высокое давление - пищевая отрасль: • материалы, устойчивые к коррозии и допускающие санитарную обработку 	<ul style="list-style-type: none"> • - образование конденсата при пуске (пиковые нагрузки) • - режим постоянной работы (номинальная нагрузка) • - необходимость отвода воздуха и неконденсируемых газов • - устойчивость к гидроударам и замерзанию 	<ul style="list-style-type: none"> • - минимизация потерь пролетного пара (экономия топлива) • - снижение углеродного следа (экологические стандарты) • - утилизация тепла конденсата (возврат в систему) 	<ul style="list-style-type: none"> • - ремонтпригодность (возможность обслуживания без остановки непрерывных процессов) • - срок службы и материалы корпуса и клапана (нержавеющая сталь, уплотнения)

Схема 2. Основные критерии подбора конденсатоотводчиков.

Scheme 2. Main criteria for selecting steam traps.

Учитывая, что выбор оптимальной конструкции КО всегда является компромиссом между технологической эффективностью, безопасностью и экономической целесообразностью, на практике специалистам приходится учитывать целый ряд конкретных параметров. Решающими факторами при подборе оборудования становятся тип устройства (например, термостатические, поплавковые или объемные сенсорные модели), специфика условий эксплуатации (диапазон рабочих давлений и объемы образующегося конденсата), а также требования к эффективности работы системы (полнота удаления конденсата, предотвращение коррозионных процессов и снижение энергопотребления). Кроме того, современный рынок предлагает инновационные решения от таких производителей, как MIYAWAKI (Япония), Gestra (Германия) и НПО АСТА (Россия). Решения ведущих производителей включают в себя применение новых материалов, элементы автоматизации и встроенные системы мониторинга, что также влияет на итоговый выбор. Для наглядного сопоставления перечисленных характеристик и облегчения задачи выбора КО данные по некоторым видам сведены в таблицу 1 [12, 15–21].

Таблица 1. Типы конденсатоотводчиков

Table 1. Types of steam traps

Тип КО	Принцип работы	Преимущества	Недостатки
Термостатические	Принцип действия основан на расширении/сжатии термочувствительного элемента при изменении температуры. При охлаждении (накоплении конденсата) элемент сжимается, открывая клапан. При нагреве (поступлении пара) расширяется, закрывая клапан и предотвращая потери пара	<ul style="list-style-type: none"> – полная автоматизация процесса, исключая постоянный контроль; – высокая энергоэффективность за счет отвода конденсата без потерь пара; – конструктивная надежность, простой монтаж и компактные размеры 	<ul style="list-style-type: none"> – подверженность загрязнениям, снижающим эффективность и требующим регулярного обслуживания; – ограничения по рабочим температурам (не для экстремальных условий); – потребность в дополнительных компонентах (фильтры); – сложность пусконаладки, требующая специальных знаний
Поплавковые	Принцип действия основан на разности плотностей пара и конденсата. При накоплении конденсата поплавков всплывает, открывая выпускное отверстие. При поступлении пара поплавков опускается, закрывая клапан	<ul style="list-style-type: none"> – надежный контроль уровня и защита от аварий; – энергоэффективность (нет потерь сжатого воздуха); – работа с конденсатом любой вязкости; – встроенная сигнализация с дистанционной передачей для быстрого реагирования на неисправности 	<ul style="list-style-type: none"> – надежность зависит от материала и качества изготовления (возможно зависание поплавка); – ограниченная область применения – только для высокого давления и больших объемов конденсата; – сложность обслуживания при неисправности; – отсутствие функции подачи сигнала при неисправности
Объемные сенсорные	Работают на основе объемного контроля уровня конденсата, что позволяет эффективно удалять его из системы и предотвращать накопление	Сочетают в себе преимущества таймерных соленоидных и поплавковых устройств, обеспечивая надежный слив конденсата и контроль за его уровнем	Требуют наличия электропитания, что ограничивает их применение в некоторых условиях. Сложные в установке и обслуживании, что увеличивает эксплуатационные затраты
Таймерные соленоидные	Удаляют конденсат в системах сжатого воздуха	<ul style="list-style-type: none"> – простота конструкции, – надежность; – энергоэффективность 	Необходимость электропитания, возможные потери сжатого воздуха при неправильной настройке
Электронные конденсатоотводчики	Работают на основе перемещения поплавка по стержню с магнитным сердечником, что позволяет точно контролировать уровень конденсата и предотвращать его накопление	<ul style="list-style-type: none"> – обеспечивают высокую степень надежности работы; – гарантируют отсутствие потерь сжатого воздуха; – могут быть оснащены сигналом тревоги для оповещения о неполадках; – поддерживают удаленную передачу данных, что идеально подходит для автоматизированных систем 	<ul style="list-style-type: none"> – энергозависимы (при отсутствии энергопитания перестают отводить конденсат); – стоят дороже механических аналогов; – требуют более квалифицированного обслуживания

Объемные сенсорные, таймерные, электронные КО встречаются реже. На производстве чаще всего используют термостатические и поплавковые КО, так как они оптимальны по соотношению надёжность/стоимость/простота эксплуатации в массовых промышленных условиях.

Если в таблице 1 представлены базовые типы КО общего назначения, то для химического производства необходим более детальный подход. Оборудование, работающее в химической промышленности, предъявляет особые требования к надежности, коррозионной стойкости и долговечности арматуры. В связи с этим особого внимания заслуживают шаровые поплавковые конденсатоотводчики серии G, которые благодаря своей конструкции и материалам изготовления оптимально подходят для эксплуатации в агрессивных средах и на основном технологическом оборудовании. В таблице 2 рассмотрены модели КО, адаптированные для работы с наличием агрессивных газов в конденсате, такими как кислород (O₂), диоксид углерода (CO₂), сероводород (H₂S), аммиак (NH₃), диоксид серы (SO₂) и высокими нагрузками для химической промышленности.

Таблица 2. Основные типы КО для химической промышленности

Table 2. Main types of ST for the chemical industry

Тип КО	Механизм работы и варианты размещения	Преимущества	Недостатки
Механические (поплавковые)	Используют разницу плотности пара и конденсата. Шаровой поплавок открывает клапан при достижении определенного уровня жидкости. Теплообменники, емкости обогрева и технологическое оборудование, требующее немедленного отвода конденсата	<ul style="list-style-type: none"> – высокая надежность; – работа при переменных нагрузках; – непрерывный отвод конденсата; – наличие воздушного клапана для удаления воздуха 	<ul style="list-style-type: none"> – чувствительны к гидроударам; – требуют защиты от замерзания; – громоздки
Термостатические (биметаллические)	Реагируют на разницу температур пара и конденсата. Биметаллические пластины изгибаются при изменении температуры, управляя клапаном. Дренажи паропроводов и оборудование, допускающее переохладение конденсата	<ul style="list-style-type: none"> – работают с переохладением конденсата (экономия энергии); – компактны; – возможность настройки температуры; – исключают пролет пара 	<ul style="list-style-type: none"> – имеют инерционность; – температура отвода зависит от давления; – требуют начальной настройки

Понимание конструктивных особенностей и областей применения различных типов КО создает базу для их подбора, но диагностика КО остается одним из важных этапов в процессе эксплуатации. В таблице 3 систематизированы основные подходы обследования КО.

Таблица 3. Таблица методов обследования КО

Table 3. Table of methods of examination of КО

Вид метода	Суть метода и преимущества	Инструменты и ограничения
<i>Качественные методы</i>		
Фокус-группы	Сбор мнений и опыта работников предприятий, «живое» обсуждение проблем	Фокус-группы с разным составом участников. Возможная низкая репрезентативность выборки
Анализ отзывов	Выявление реальных проблем и преимуществ в эксплуатации.	Проведение опросов, онлайн-платформы. Сложность сбора достаточного количества отзывов
<i>Количественные методы</i>		
Эмпирические исследования	Измерение параметров работы оборудования. Получение надежных данных в условиях эксплуатации	Натурные обследования. Временные затраты
Статистический анализ	Анализ данных о производительности и надежности. Выявление закономерностей и зависимостей	Проверенные методы сбора данных, верификация выборки. Качество результатов зависит от точности и полноты исходных данных
Технический анализ	Инструментальная оценка производительности и надежности. Получение конкретных, объективных данных о работе оборудования	Требует специализированного оборудования и квалифицированного персонала

Ниже представлены некоторые примеры из патентов по улучшению конструкции КО:

1. Изобретение направлено на улучшение надежности работы конденсатоотводчика. Это достигается за счет разработки конструкции, которая эффективно отделяет пар и газ от конденсата, не используя при этом подвижных элементов. Выходной патрубком для удаления конденсата размещен в корпусе на уровне конусообразной части воронки. Для создания пористого гидрофобного материала используется пороцерамика, обработанная кремнийорганическим соединением для придания ей гидрофобных свойств [18].
2. Изобретение [19] направлено на повышение эффективности работы конденсатоотводчика. Оно решает проблему теплопотерь, которые возникают из-за наличия пузырьков пара или газа в конденсате. Эти пузырьки способствуют выходу тепла из теплопотребляющих устройств. Работа устройства основана на тангенциальном вводе парогазожидкостной смеси, которая затем закручивается и подвергается центробежной сепарации. Конденсат оседает на дне, а пар или газ поднимается вверх. В канавках с противоположным направлением закрутки возникают встречные вихревые потоки, которые при взаимодействии вызывают микроскопические

взрывы. Это способствует более эффективному отделению парогазовых пузырьков от конденсата. Поплавок автоматически регулирует проходное сечение для удаления конденсата. Биметаллическая втулка обеспечивает термовибрацию, которая предотвращает засорение устройства окалиной и ржавчиной.

3. Новое устройство [20] упрощает конструкцию, повышает эффективность и надёжность конденсатоотводчика. Через впускной патрубок конденсат поступает в полость поплавка и корпуса. Когда в этой полости накапливается пар, возникает выталкивающая сила (по принципу Архимеда), поднимающая поплавок. Поплавок через рычаг опускает клапан и закрывает запорный механизм. После конденсации пара поплавок под действием собственного веса и давления среды опускается, открывая клапан для выпуска конденсата. Внешний объём корпуса всегда заполнен конденсатом, создавая гидрозатвор и предотвращая проникновение «пролётного» пара.

Перспективными направлениями в подборе КО может быть применение методов машинного обучения и комбинированных подходов для повышения точности прогнозирования отказов в работе КО и оптимизации их работы. Однако на практике самым надёжным и точным методом до сих пор остается традиционный обход оборудования: когда квалифицированный специалист «проходит» по технологическому оборудованию, фиксируя показания приборов и отмечая особенности работы каждого КО.

Результаты энергетических обследований, проведённые на ряде промышленных предприятий, свидетельствуют о наличии высокой доли (более 50%) морально устаревших или даже неисправных КО. Значительная часть потерь пара (до 19 кг/час по одной позиции) связана с устройствами, работающими в открытом положении (так называемый «пролёт пара»), что приводит к существенным теплотерям, а, следовательно, и к финансовым потерям, и подтверждает необходимость регулярного инструментального обследования и своевременного обслуживания арматуры [2, 17, 22].

Неверный подбор или отказ в работе КО оборачиваются сбоями в технологии и перерасходом тепла. Это приводит к местному повышению давления в конденсатном коллекторе и «короткому замыканию» участка паропровода, что препятствует отводу конденсата через исправные КО, нарушает гидравлический и тепловой режим работы оборудования.

Чтобы исключить эти риски, модернизация пароконденсатных систем (замена КО) должна выполняться на основе документации на техническое перевооружение опасного производственного объекта, подлежащей экспертизе промышленной безопасности [23]. В данном случае под техническим перевооружением опасного производственного объекта понимается модернизация или замена применяемых на опасном производственном объекте технических устройств (далее – ТУ).

Капитальный ремонт КО лишь восстанавливает их работоспособность, но в подавляющем большинстве случаев неисправные КО ремонтировать экономически нецелесообразно, так как затраты на приобретение и установку

запасных частей, сопоставимы с ценой на новый КО. В то время как, состав документации на техническое перевооружение опасного производственного объекта позволяет обосновать необходимость модернизации трубопроводной арматуры пароконденсатных систем, оптимизировать энергоэффективность, обеспечив безопасную эксплуатацию оборудования на долгосрочную перспективу.

Наиболее показательным экономический ущерб от неэффективно (неисправно) работающих КО проявляется на крупных промышленных предприятиях с непрерывным режимом работы и централизованной системой пароснабжения, на которых система отвода конденсата содержит сотни КО различных типов, часть из которых неисправны, морально устарели или эксплуатируются сверх нормативного срока службы.

Обобщение результатов тепловизионного контроля внутрицеховых паропроводов, проведенного на различных промышленных объектах, позволяет сделать следующую оценку: средняя доля неисправных КО составляет 57% от их общего количества [2].

Основные дефекты – пропуск пара в линию конденсата вследствие износа запорного элемента или потери герметичности.

В дальнейшем, используя известные формулы [24], можно легко определить экономический ущерб предприятия от неэффективной работы КО, установленных на линиях обогрева технологических трубопроводов, дренажах паропроводов, паровых спутниках и т.п.

Годовые потери пара ($Q_{\text{пар}}$ (кг/год) через неисправные конденсатоотводчики определяются по формуле (1):

$$Q_{\text{пар}} = n \cdot G_{\text{уд}} \cdot t, \quad (1)$$

где n – количество неисправных конденсатоотводчиков (шт.);

$G_{\text{уд}}$ – удельная потеря пара через один неисправный конденсатоотводчик, определяемая по номинальному диаметру условного прохода и перепаду давления (кг/ч);

t – время работы установки в течение года (ч/год, непрерывный режим).

Тепловые потери (E , Дж/год), связанные с безвозвратным пропуском пара, рассчитываются по формуле (2), как произведение массовых потерь пара – $Q_{\text{пар}}$ (кг/год), на разность энтальпий пара и конденсата при соответствующих параметрах пара:

$$E = Q_{\text{пар}} \cdot (h_{\text{п}} - h_{\text{к}}), \quad (2)$$

где $h_{\text{п}}$ – энтальпия пара (Дж/кг), $h_{\text{к}}$ – энтальпия конденсата (Дж/кг), принималась по состоянию насыщения.

Для пароснабжения на большинстве предприятий используются два основных уровня давления: 10 атм. и 4 атм. Распределение потерь между ними, как правило, пропорционально количеству неисправных конденсатоотводчиков на соответствующих линиях.

Таким образом, в зависимости от количества неисправных КО в пароконденсатных системах промышленных предприятий, финансовые потери организации могут достигать значительных величин без учета дополнительных

затрат, связанных с увеличением расхода топлива, износом тепловых сетей и снижением производительности технологического оборудования.

Расчеты финансовых потерь подтверждают, что даже при доле неисправных конденсатоотводчиков ($\approx 57\%$) годовые потери теплоносителя составляют величину, сопоставимую с объемом потребления тепловой энергии отдельной технологической установки.

Таким образом, выбор наиболее оптимальных КО для имеющихся условий эксплуатации должен проводиться на основании разработанной документации на техническое перевооружение, как по техническим (надежность и качество, срок службы, эффективность отвода конденсата), так и по экономическим характеристикам (цена, средний срок эксплуатации, срок окупаемости), что позволит:

- полностью исключить или существенно снизить непроизводственные потери теплоносителя на паропотребляющем оборудовании в виде пара с последующим снижением его удельного расхода на выпуск единицы продукции и снижением общей доли энергетической составляющей в себестоимости конечной продукции;
- исключить вероятность проявления гидроударов и попадания пароконденсатной смеси в рабочее пространство агрегатов;
- улучшить тепловой и гидравлический режимы работы теплопотребляющего оборудования за счет правильной организации отвода конденсата;
- уменьшить коррозию и эрозию внутренней поверхности паропроводов;
- снизить общее количество потребляемого пара.

Конструкция одного из современных конденсатоотводчиков представлена на схеме 3.

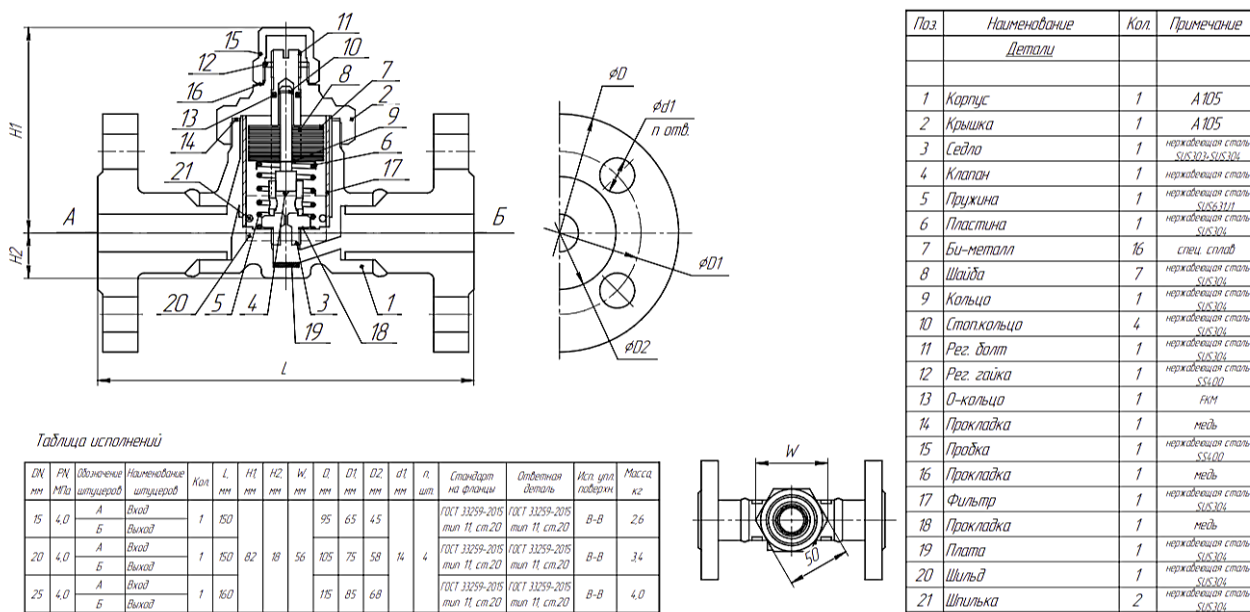


Схема 3. Чертеж современного конденсатоотводчика. Адаптировано из [2].

Scheme 3. Drawing of a modern steam trap. Adapted from [2].

Данная конструкция термостатического биметаллического конденсатоотводчика обладает рядом преимуществ, обусловленных типом устройства:

- высокая надежность и ресурс работы: простота конструкции, заключающаяся в малом количестве движущихся частей, которое снижает риск отказов оборудования и увеличивает общий срок службы устройства. Применяемая в клапанном узле система самозакрывающегося и самоцентрирующегося клапана (SCCV), используемая ведущими производителями, обеспечивает мягкое закрытие, что минимизирует износ и эрозию компонентов клапана, особенно в условиях высоких давлений;
- компактность и легкость монтажа, обусловленная малыми габаритами и весом КО такого типа, что упрощает их установку даже в ограниченном пространстве;
- устойчивость к замерзанию: конструкция выдерживает замерзание при отключении системы в холодное время года без выхода из строя, что является важным преимуществом для регионов с суровым климатом;
- широкий диапазон рабочих параметров: КО эффективно работают в широком диапазоне давлений и температур на перегретом и насыщенном паре;
- циклический режим работы: устройство работает в циклическом режиме, что визуально позволяет легко контролировать его работу и оперативно выявлять неисправности.
- встроенная защита от загрязнений: наличие интегрированного фильтра предотвращает попадание твердых частиц и накипи в рабочую камеру, что особенно важно для надежности и долговечности устройства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного анализа следует, что эффективность функционирования пароконденсатных систем химических предприятий в значительной степени определяется техническим состоянием КО. Высокая доля неисправных устройств может сигнализировать о том, что предприятию необходимо переходить от эпизодического обслуживания к системному мониторингу их работы.

При выполнении подобных работ, приоритет следует отдавать выполнению полного цикла работ: аудит, разработка необходимой документации и дальнейшее инжиниринговое сопровождение.

Современные технологии в производстве конденсатоотводчиков развиваются в направлении объединения пассивных физических принципов (гидрофобность, центробежные и архимедовы силы) с интеллектуальной гидродинамикой. Основные задачи – обеспечить максимальную надёжность при минимальном обслуживании, снизить энергозатраты за счёт уменьшения потерь пара и адаптировать устройства к реальным условиям эксплуатации, включая загрязнения и колебания давления. Это соответствует глобальному

тренду на создание умных и пассивных устройств для промышленной теплоэнергетики.

Совершенствование конструкций КО, как составляющих трубопроводной арматуры, и внедрение интеллектуальных систем контроля за работой ТУ представляют одно из перспективных направлений управления промышленной безопасностью при эксплуатации опасных производственных объектов.

Для достижения максимального эффекта необходима комплексная оценка эффективности функционирования КО, включающая проектирование, установку современного оборудования, регулярный мониторинг, квалифицированное обслуживание и, что немаловажно, понимание эксплуатирующими организациями важности процесса энергосбережения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- ГОСТ 24856-2014. Арматура трубопроводная. Термины и определения.
- Miyawaki – оборудование для пара и конденсата, конденсатоотводчики. <https://ogeeng.com/oborudovanie/miyawaki-oborudovanie-dlya-para-i-kondensata-kondensatootvodchiki/> (дата обращения 23.03.2026).
- Гончарова Н.А., Лагонская Я.Д. (2024). Расчет дроссельных конденсатоотводчиков с аккумулярующим объемом. Тезисы докладов тридцатой международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». М.: ООО «Центр полиграфических услуг «РАДУГА». С. 1053.
- Лагонская Я.Д., Гончарова Н.А. (2024). Характеристики конденсатоотводчиков с толстостенным закрытым поплавком и инверсным клапанным узлом. Тезисы докладов тридцатой международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». М.: ООО «Центр полиграфических услуг «РАДУГА». С. 1056.
- Конденсатоотводчик российского производства: путь локализации. (2024). *Сырodelие и маслodelие*, (2), 68–70.
- Российские технологии: остро востребованные конденсатоотводчики и другое оборудование для пароконденсатных систем. (2024). *Молочная промышленность*, (4), 88–90.
- Гончарова Н.А. (2024). *Повышение эффективности работы конденсатоотводчиков дроссельного типа. Сборник статей по материалам пятой Всероссийской научно-практической конференции «Современная наука: актуальные проблемы, достижения и инновации»*. Белебей: Самарский государственный технический университет. С. 59–61.
- Филипова Л.Г., Захаров А.В., Арефьев С.А., Подольничик К.А. (2023). *Методика расчета автоматических конденсатоотводчиков. В сборнике научных трудов «Автоматизация и автомобильный транспорт»*. В 2 томах. Минск: Белорусский национальный технический университет, 1. С. 283–287.
- Яковлев Г.П. (2002). Экономия энергии в технологии текстильной промышленности. *Российский Химический Журнал*, XLVI, 2, 56–61.

10. Дубинина Н.А., Мичурина О.Ю., Лосенков О.И. (2025). Повышение эффективности технологических процессов предприятия газовой отрасли на основе оптимизации работы пароконденсатной системы. *Инженерно-строительный вестник Прикаспия*, (3) (53), 32–38. <https://doi.org/10.52684/2312-3702-2025-53-3-32-38>.
11. Галюжин С.Д., Лобикова О.М. (2022). Сравнительный анализ способов определения расхода конденсата в системе вентиляции машиностроительного предприятия. *Транспортное машиностроение*, 7, 53–63. <https://doi.org/10.30987/2782-5957-2022-7-53-63>.
12. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Бондалетов В.Г. (2025). *Основы проектирования и оборудование производств полимеров: учебное пособие для вузов*. Санкт-Петербург: Лань. 480 с.
13. Малышев В.С., Пантлеев С.П. (2022) *Тепломассообменное оборудование предприятий: учебное пособие: в 2 частях*. Мурманск: МАУ. Часть 1: теоретический курс. 204 с.
14. Малышев В.С., Пантлеев С.П. (2022) *Тепломассообменное оборудование предприятий: учебное пособие: в 2 частях*. Мурманск: МАУ. Часть 2: практический курс. 182 с.
15. Тагиев Р.С., Озолин А.В. (2023). *Современные гидравлические и пневматические системы транспортно-технологических машин и комплексов: учебное пособие*. Краснодар: КубГТУ. 175 с.
16. Slobodchuk V.I. (2021). *User guide of MFA VVER-1000 simulator for laboratory work: учебное пособие*. М.: НИЯУ МИФИ. 52 с.
17. Зайнуллин Р.М. (2008). Энергосбережение – путь к успеху! *Экспозиция Нефть Газ*, 1/Н (51), 29–30.
18. Пат. № 2346201 РФ, 2009.
19. Пат. № 2390686 РФ, 2010.
20. Пат. № 2675636 РФ, 2018.
21. Шуклина Л.В., Бурых Г.В. (2022). Разновидности конденсаторов в технологии химических производств. Сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Ф.Ф. Ниязи «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии». Курск: Юго-Западный государственный университет, 292–295.
22. Трубопроводная арматура, детали трубопроводов, нестандартное оборудование. <http://www.trubarm.ru/dealer-miyawaki.htm> (дата обращения 23.03.2026).
23. Федеральный закон от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
24. Овчинников В.В., Гуреева М.А. (2024). *Теплотехника: учебник*. М.; Вологда: Инфра-Инженерия. 196 с.

References:

1. GOST (Interstate Standard) 24856-2014. Pipeline valves. Terms and definitions (in Russ.).
2. Miyawaki – equipment for steam and condensate, steam traps. <https://ogeeng.com/en/products/miyawaki-steam-traps-and-steamvapour-equipment/> (accessed 23.03.2026).
3. Goncharova, N.A. & Lagonskaya, Ya.D. (2024). Calculation of throttle steam traps with an accumulation volume. *Abstracts of the Thirtieth International Scientific and Technical Conference of Students and Postgraduates “Radio Electronics, Electrical Engineering and Power Engineering”*. М.: ООО “Centr poligraficheskikh uslug “RADUGA”. P. 1053. (in Russ).
4. Lagonskaya, Ya.D. & Goncharova, N.A. (2024). Characteristics of steam traps with a thick-walled closed float and an inverted valve unit. *Abstracts of the Thirtieth International Scientific and Technical Conference of Students and Postgraduates “Radio Electronics, Electrical*

- Engineering and Power Engineering*". М.: ООО "Centr poligraficheskikh uslug "RADUGA". P. 1056. (in Russ).
5. Localizing a Russian steam trap. (2024). *Syrodellie i maslodellie = Cheese- and buttermaking*, (2), 68–70 (in Russ.).
 6. Russian technologies: highly-demanded condensate drains and other equipment for steam condensate systems (2024). *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*, (4), 88–90 (in Russ.).
 7. Goncharova, N.A. (2024). *Improving the efficiency of throttle-type steam traps. A collection of articles based on the materials of the fifth All-Russian scientific and practical conference "Modern Science: Current Problems, Achievements and Innovations"*. Belebey: Samara State Technical University. Pp. 59–61. (in Russ).
 8. Filipova, L.G., Zakharov, A.V., Arefyev, S.A. & Podolyanchik, K.A. (2023). Methodology for calculating automatic steam traps. In the collection of scientific papers "Automotive and tractor engineering and automobile transport". In 2 volumes. Minsk: Belarusian National Technical University, 1. Pp. 283–287.
 9. Yakovlev, G.P. (2002). Energy saving in textile industry technology. *Russian Chemical Journal*, XLVI, 2, 56–61 (in Russ.).
 10. Dubinina, N.A., Michurina, O.Yu. & Losenkov, O.I. (2025). Improving the efficiency of technological processes gas industry enterprises by optimizing the operation of the steam-condensate system. *Engineering and Construction Bulletin of the Caspian Sea*, (3) (53), 32–38 (in Russ.). <https://doi.org/10.52684/2312-3702-2025-53-3-32-38>. (in Russ.).
 11. Galyuzhin, S.D. & Lobikova O.M. (2022). Comparative analysis of methods to define condensate flow in the ventilation system of a machine-building enterprise. *Transport Engineering*, 7, 53–63 (in Russ.). <https://doi.org/10.30987/2782-5957-2022-7-53-63>.
 12. Lyapkov, A.A., Sutyagin, V.M., Lopatinsky, V.P. & Bondaletov, V.G. (2025). *Fundamentals of design and equipment for polymer production: a textbook for universities*. Saint Petersburg: Lan. 480 p. (in Russ).
 13. Malyshev, V.S. & Pantileev, S.P. (2022) *Heat and mass transfer equipment of enterprises: a textbook: in 2 parts*. Murmansk: Murmansk Arctic University. Part 1: theoretical course. 204 p. (in Russ).
 14. Malyshev, V.S. & Pantileev, S.P. (2022) *Heat and mass transfer equipment of enterprises: a textbook: in 2 parts*. Murmansk: Murmansk Arctic University. Part 2: practical course. 182 p. (in Russ).
 15. Tagiev, R.S., Ozolin, A.V. (2023). Modern hydraulic and pneumatic systems of transport and technological machines and complexes: a tutorial. Krasnodar: Kuban State Technological University. 175 p. (in Russ).
 16. Slobodchuk, V.I. (2021). *User guide of MFA VVER-1000 simulator for laboratory work: a tutorial*. М.: National Research Nuclear University MEPhI. 52 p.
 17. Zainullin, R.M. (2008). Energy saving is the path to success! *Exposure Oil Gas*, 1/H (51), 29–30 (in Russ).
 18. Pat. 2346201 Russian Federation, 2009.
 19. Pat. 2390686 Russian Federation, 2010.
 20. Pat. 2675636 Russian Federation, 2018.
 21. Shuklina, L.V. & Burykh, G.V. (2022). Types of capacitors in chemical production technology. A collection of scientific articles from the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates, and Young Scientists, dedicated to the 80th anniversary of the birth of Professor F.F. Niyazi "Fundamental and Applied Research in Chemistry and Ecology". Kursk: Southwestern State University, 292–295 (in Russ.).
 22. Pipeline fittings, pipeline parts, non-standard equipment. <http://www.trubarm.ru/dealer-miyawaki.htm> (accessed 23.03.2026).
 23. On industrial safety of hazardous production facilities. Federal law of the Russian Federation of July 21, 1997, No. 116-FL (in Russ.).

24. Ovchinnikov, V.V. & Gureeva, M.A. (2024). *Thermal engineering*: textbook. М.; Vologda: Infra-Engineering. 196 p. (in Russ.).



Исследование биологического действия экзогенного глутатиона на прорастание семян пшеницы методом электронной абсорбционной спектrophотометрии

Л. А. Смурова¹✉, В. В. Ведутенко¹, Д. А. Круговов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Россия, Москва, e-mail: smurova.lid@yandex.ru

Поступила в редакцию: 24.03.2026 г.; после доработки: 27.04.2026; принята в печать: 04.05.2026 г.

Аннотация – Изучена биологическая активность экзогенного глутатиона. Показано рост-стимулирующее действие данного препарата на начальные стадии прорастания семян пшеницы. Использовался метод электронной абсорбционной спектроскопии для мониторинга выхода продуктов жизнедеятельности семян (метаболитов) в среду культивирования (дистиллированная вода) на начальной стадии замачивания. Определены спектральные характеристики образующихся метаболитов. Фиксировалась скорость накопления метаболитов в контроле и опытах с различными концентрациями глутатиона. Показан доза-зависимый эффект рост-стимулирующего действия соединения на скорость накопления метаболитов.

Ключевые слова: экзогенный глутатион, электронная абсорбционная спектроскопия, семена пшеницы, рост-стимулирующий эффект.

Chemical safety of food products

Investigation of biological activity of exogenous glutathione on the wheat seed germination by UV-spectroscopy method

Lydia A. Smurova¹✉, Viktor V. Vedutenko¹, and Dmitry A. Krugovov¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences Moscow, Russia, e-mail: smurova.lid@yandex.ru

Received: March 24, 2026; Revised: April 27, 2026; Accepted: May 4, 2026

Abstract – The biological activity of exogenous glutathione was studied. The growth-stimulating effect of this drug on the initial stages of wheat seed germination was shown. The method of electronic absorption spectroscopy was used to monitor the release of seed products (metabolites) into the cultivation medium (distilled water) at the initial stage of soaking. The spectral

characteristics of the resulting metabolites were determined. The rate of metabolite accumulation was recorded in the control and in experiments with different concentrations of glutathione. The study demonstrates a dose-dependent effect of the compound's growth-stimulating action on the rate of metabolite accumulation.

Keywords: exogenous glutathione, electron absorption spectroscopy, wheat seeds, growth-stimulating effect.

ВВЕДЕНИЕ

Глутатион (GSH) представляет собой трипептид, известный как биоантиоксидант, участвующий в регуляции большинства окислительных процессов в клетках, в том числе в поддержании клеточного цикла в клетках образовательных тканей растений и защите белков во время обезвоживания семян [1, 2].

В последнее время большое внимание уделяют сигнальной роли глутатиона, часто в сочетании с H_2O_2 , в регулировании окислительного стресса и организации ответа живых организмов на внешние воздействия [1, 3, 4].

GSH является эндогенным антиоксидантом и синтезируется в растениях, играя важную роль в борьбе с биотическим и абиотическим стрессами [5].

В сочетании с динитрозильными комплексами железа глутатион является эффективным лекарством для заживления кожных ран у крыс [6].

Добавленный в различных концентрациях в питательную среду глутатион влияет на прирост массы каллусных тканей и повышение регенерационного потенциала кок-сагыза, перспективного отечественного источника натурального каучука [7].

Целью настоящей работы являлось исследование биологического действия GSH на начальные стадии прорастания семян пшеницы при предварительном их замачивании с различными концентрациями глутатиона. Использовался метод электронной абсорбционной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался восстановленный L-глутатион PanReac Aplichem без дополнительной очистки.

Одним из первых тестов, по которому можно судить об эффекте биологического действия экзогенного глутатиона на прорастание семян (в данных экспериментах использовались семена пшеницы сорта озимая Безенчукская 380) является фиксация выхода метаболитов в среду их культивирования. В настоящем исследовании получены данные, относящиеся к начальным стадиям прорастания семян пшеницы, замоченных в дистиллированной воде при воздействии различных концентраций экзогенного глутатиона.

Начальные стадии процесса прорастания семян вообще и пшеницы, в частности, сопровождаются высвобождением в водную среду продуктов метаболизма (обмена веществ), имеющих характерный спектр поглощения в УФ-области с четко выраженным максимумом при $\lambda=208$ нм и полосами

меньшей интенсивности в интервале длин волн вплоть до видимой области спектра (рис.1). Выход метаболитов, регистрируемый по электронным спектрам поглощения, наблюдается практически сразу после замачивания семян, когда морфологические признаки (зеленая надземная и корневая части) еще не проявляются. Спектры записывали на спектрофотометре Specord- UV-VIS при комнатной температуре в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Кювета сравнения - дистиллированная вода.

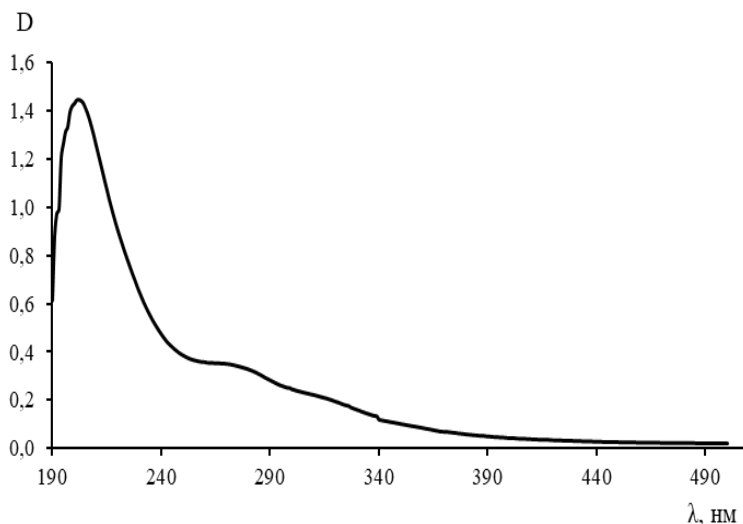


Рис. 1. Спектр метаболитов зерен пшеницы.

Fig. 1. UV-spectrum of wheat grain metabolites.

Водный раствор глутатиона имеет характерный спектр поглощения с максимумом при $\lambda=204$ нм (коэффициент экстинкции $\epsilon = 4,10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), т.е. имеет поглощение практически в той же спектральной области, что и выходящие из семян продукты метаболизма (рис. 2). Чтобы исключить наложение спектров в эксперименте и анализировать только скорость накопления метаболитов, предварительно производились следующие действия:

1. Семена пшеницы (10 штук) замачивались в 6 мл водного раствора глутатиона с концентрациями $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л в чашках Петри и выдерживались в течение 30 минут. Время достаточное для прохождения в клетку через плазмолемму растворенных в воде органических веществ. Проверено экспериментально с различным временем замачивания и выбором оптимального варианта по скорости выхода метаболитов через 30 и 60 минут. Скорость выхода метаболитов практически одинакова.
2. Далее семена тщательно промывались дистиллированной водой (3 раза) с просушиванием на бумажных фильтрах от следов глутатиона и выделившихся за время замачивания метаболитов с поверхности семян. Смывы проверялись на чистоту спектрофотометрически до полного исчезновения следов глутатиона и выделившихся за это время метаболитов.
3. Отмытые таким образом семена (10 шт.) вновь замачивались в 6 мл дистиллированной воды в чашках Петри. Анализировали выход

метаболитов отбором проб через определенные промежутки времени с измерением оптической плотности D в максимуме поглощения и последующим возвращением отобранного количества в экспериментальный объем.

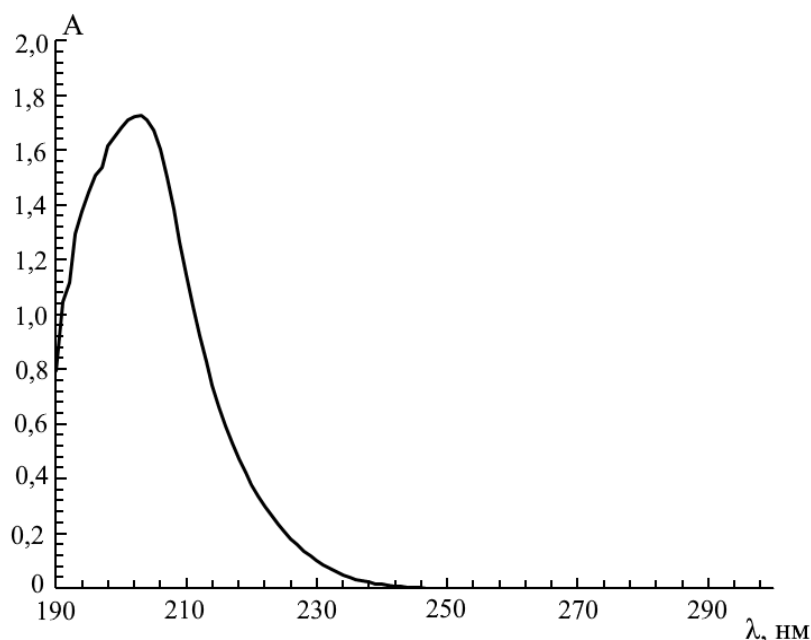


Рис. 2. Спектральные характеристики водного раствора глутатиона с концентрацией $0,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Fig. 2. Spectral characteristics of an aqueous solution of glutathione with a concentration of $0.33 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Контролем служили семена, замоченные в таком же соотношении (10 семян, 6 мл H_2O) также с предварительным выдерживанием в дистиллированной воде в течение 30 минут для создания равных стартовых условий контрольных опытов и экспериментальных. Далее семена также тщательно отмывались от выделившихся за это время метаболитов и вновь замачивались в 6 мл H_2O с последующим анализом отобранных проб.

Соотношение количества семян и воды для всех опытов экспериментально подбиралось с учетом максимальных оптических возможностей используемого спектрофотометра для получения достоверной кинетической картины накопления метаболитов в течение всего эксперимента (нескольких часов) рисунок 3.

Поскольку высвобождающиеся метаболиты не являются индивидуальным соединением, для построения кинетических кривых вместо концентрации использовалась величина оптической плотности на длине волны характерного пика.

Все проведенные в работе эксперименты повторялись трехкратно. Результаты независимых экспериментов, равно как и контрольных опытов, различались не более чем на 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеряемая величина оптической плотности выходящих в среду культивирования метаболитов (D) в максимуме поглощения при 208 нм в контроле и опытах может рассматриваться как показатель интенсивности жизнедеятельности семян при замачивании на самых ранних стадиях прорастания.

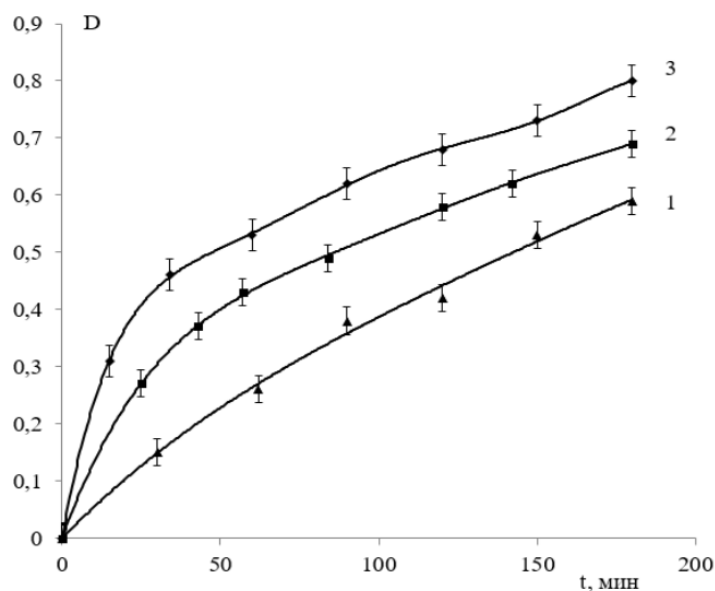


Рис. 3. Кинетические кривые высвобождения метаболитов зерен пшеницы.

1 – контроль; 2 – $[GSH] = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[GSH] = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Fig. 3. Kinetic curves of wheat grain metabolite accumulation: 1 – control; 2 – $[GSH] = 1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[GSH] = 4.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые высвобождения метаболитов в контроле (кр. 1) и при замачивании водным раствором GSH с концентрациями $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кр. 2) и $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кр. 3).

Из рисунка видно, что на начальных участках процесс метаболизма происходит достаточно быстро со скоростями $W_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ опт. ед./мин, $W_2 = 1,02 \cdot 10^{-2}$ опт. ед./мин, $W_3 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ опт. ед./мин с дальнейшим уменьшением скорости по ходу эксперимента. Сравнение скоростей выхода метаболитов в контроле и опытах свидетельствует о рост-стимулирующем действии глутатиона на прорастание семян пшеницы на начальных стадиях. Наблюдается доза-зависимый эффект: чем больше концентрация, тем выше скорость выхода метаболитов (кр. 2 и 3, рис. 3).

Выход метаболитов, регистрируемый по электронным спектрам поглощения, наблюдается практически сразу после замачивания, когда морфологические изменения еще не проявляются. Можно предполагать, что вещества, выделяемые в водную среду сразу после замачивания, представляют собой продукты катаболизма: жиры и крахмал превращаются в органические кислоты и сахара, белки – в аминокислоты и другие соединения, содержащие ароматические и гетероциклические фрагменты.

Процессы поступления и распределения воды и ее состояние в ходе набухания в семенах пшеницы изучали с помощью метода спинового эха ЯМР [8]. Показано, что вода в семени распределена неравномерно. Отмечалось, что в эндосперме семян пшеницы имеется, по крайней мере, два типа клеточных структур, резко отличающихся по своему взаимодействию с водой. В один из них вода проникает быстро, и там образуются достаточно устойчивые области, содержащие воду. Это является необходимым условием для активации метаболизма и перехода к биологической стадии прорастания семян. В связи с этим можно полагать, что растворенные в воде соединения попадают в ответственную клеточную структуру семени за экспериментальное время замачивания (30 минут).

Характер спектров продуктов метаболизма в контроле и опытах в присутствии глутатиона оставался неизменным на протяжении всего эксперимента, что может свидетельствовать о постоянном составе выделяемых продуктов в течении всего времени эксперимента. Другие возможные метаболиты не имеют заметного поглощения в ультрафиолетовой области на начальных стадиях прорастания или выходящие в среду культивирования продукты ограничиваются только этим составом. Это давало возможность достоверно представить кинетику их накопления за время эксперимента.

Наблюдалась идентичность спектров в контроле и опытах с исследуемым соединением. На основании этого с большой долей вероятности можно сделать предположение об отсутствии непосредственного взаимодействия глутатиона с веществами внутри семени. В противном случае характер спектров отличался бы от контрольного. Возможно, GSH является своего рода «катализатором» в совокупности поэтапных ферментативных процессов построения и расщепления сложных молекул внутри семени до простых с последующим выходом их в среду культивирования.

ВЫВОДЫ

Глутатион является биологически активным соединением, проявляя рост-стимулирующее доза-зависимое действие на начальные стадии прорастания семян пшеницы.

Предложенная в работе спектрофотометрическая методика фиксации продуктов жизнедеятельности на ранних стадиях прорастания семян может служить экспресс-методом для определения биологической активности различных соединений и их стимулирующего или угнетающего действия.

Этот метод также может использоваться в качестве первичного теста для выявления токсичности лекарственных средств.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Министерства Образования и Науки Российской Федерации НИКТР 125012200615-3

ACKNOWLEDGEMENT The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation of NICTR 125012200615-3

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Cairns, N. G., Pasternak, M., Wachter, A., Cobbett, C. S., & Meyer, A. J. (2006). Maturation of Arabidopsis seeds is dependent on glutathione biosynthesis within the embryo. *Plant physiology*, 141(2), 446–455. <https://doi.org/10.1104/pp.106.077982>.
2. Szalai, G., Kellős, T., Galiba, G., & Kocsy, G. (2009). Glutathione as an antioxidant and regulatory molecule in plants under abiotic stress conditions. *Journal of Plant Growth Regulation*, 28(1), 66–80.
3. Sies, H. (2017). Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress. *Redox biology*, 11, 613–619. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2016.12.035>.
4. Winterbourn C.C., Hampton M.B. Thiol chemistry and specificity in redox signaling. *Free Radical Biol Med.* (2008). 45, 549. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.05.004>.
5. Kasaikina, O. T., Zinatullina, K. M., Kancheva, V. D., Slavova-Kasakova, A. K., & Loshadkin, D. V. (2022). Effect of Lipophilic and Hydrophilic Thiols on the Lipid Oxidation. In *Lipid Oxidation in Food and Biological Systems: A Physical Chemistry Perspective* (pp. 185–200). Cham: Springer International Publishing.
6. Шехтер А. Б., Руденко Т.Г., Сереженков В.А., Ванин А.Ф. (2007). Динитрозильные комплексы железа с тиолсодержащими лигандами ускоряют заживление кожных ран у животных. *Биофизика*. 52(3), 539–547.
7. Мартиросян Л.Ю., Рубцова Н.А., Смурова Л.А., Ю.Ц. Мартиросян, Зинатуллина К.М., Лобанов А.В., Касаикина О.Т. (2022). Влияние экзогенного глутатиона на регенерационный потенциал каллусных тканей *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin. *Химическая безопасность*, 6(1), 198–207. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21014>.
8. Аксенов С.И., Головина Е.А. (1996). Проникновение и распределение воды в семенах пшеницы во время набухания. *Физиология растений*. 33(1), 150–158

References:

1. Cairns, N. G., Pasternak, M., Wachter, A., Cobbett, C. S., & Meyer, A. J. (2006). Maturation of Arabidopsis seeds is dependent on glutathione biosynthesis within the embryo. *Plant physiology*, 141(2), 446–455. <https://doi.org/10.1104/pp.106.077982>.
2. Szalai, G., Kellős, T., Galiba, G., & Kocsy, G. (2009). Glutathione as an antioxidant and regulatory molecule in plants under abiotic stress conditions. *Journal of Plant Growth Regulation*, 28(1), 66–80.
3. Sies, H. (2017). Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress. *Redox biology*, 11, 613–619. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2016.12.035>.
4. Winterbourn C.C., Hampton M.B. (2008). Thiol chemistry and specificity in redox signaling. *Free Radical Biol Med.* 45, 549. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.05.004>.
5. Kasaikina, O. T., Zinatullina, K. M., Kancheva, V. D., Slavova-Kasakova, A. K., & Loshadkin, D. V. (2022). Effect of Lipophilic and Hydrophilic Thiols on the Lipid Oxidation. In *Lipid Oxidation in Food and Biological Systems: A Physical Chemistry Perspective* (pp. 185–200). Cham: Springer International Publishing.

6. Shekhter A.B., Rudenko T.G., Serezhenkov V.A., Vanin A.F. (2007). Dinitrosyl-iron complexes with cysteine or glutathione accelerate skin wound healing in animals. *Biophysics*. 52(3), 539–547.
7. Martirosyan L.YU., Rubtsova N.A., Smurova L.A., Martirosyan YU.TS., Zinatullina K.M., Lobanov A.V., Kasaikina O.T. (2022). The effect of exogenous glutathione on the regenerative potential of callus tissues of *taraxacum kok-saghyz l.e. rodin*. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(1), 198–207. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21014>
8. Aksenov S. I., Golovina E. A. (1996). Penetration and distribution of water in wheat seeds during imbibition. *Plant Physiology* 33(1), 150–158.



Влияние накопления Cd, Zn, Cu, Pb, Fe в почве и листьях березы *Betula pendula* Roth на их флуктуирующую асимметрию

А. С. Олькова¹✉, Т. А. Адамович¹, Т. А. Гуляева¹

¹Вятский государственный университет, Киров, Кировская область, Россия,
e-mail: usr08617@vyatsu.ru

Поступила в редакцию: 02.03.2026 г.; после доработки: 26.03.2026 г.; принята в печать: 31.03.2026 г.

Аннотация – Вопрос выбора удобных и информативных индикаторов качества окружающей среды особенно остро стоит для городских экосистем. Цель данной работы – сравнение влияния содержания металлов в почве и их накопления в листьях на флуктуирующую асимметрию (ФА) листьев березы *Betula pendula* Roth. Исследование проводилось в городе Кирово-Чепецке, расположенном в средней полосе России. Город среднего масштаба и находится в подзоне южной тайги, где климат умеренно-континентальный. На разных функциональных участках отбирали пробы почвы (0–15 см) и листья березы *B. pendula* (n = 100). Содержание металлов Cd, Zn, Cu, Pb, Fe в почве соответствовало нормативам, кроме Zn в транспортной зоне (превышение в 2,29 раз). Накопление Cd и Pb в листьях было меньше половины условного норматива, равного для них 10 мг/кг (по А. Кабата-Пендиас). Cu и Zn аккумулировались в листьях березы выше фитотоксических уровней (2 и 33 мг/кг соответственно). Показана прямая зависимость (по Пирсону) ФА листьев *B. pendula* от их содержания в почве: Zn ($r = 0,76$) > Fe (0,66) > Cu (0,46) > Cd (0,43) > Pb (0,36). Зависимость ФА от накопления металлов в почве оказалась выше: Pb ($r = 0,85$) > Fe (0,80) > Cu (0,76) Zn (0,53) > Cd (0,46). Из результатов следует, что (1) накопление металлов в почве даже в пределах нормативов имеет связь с биоиндикационным показателем ФА листьев *B. pendula*, вероятно, за счет промывного режима; (2) влияние содержания металлов в листьях на их ФА более значительно в связи с возможностью поступления металлов как из почвы, так и из воздуха.

Ключевые слова: урбоэкосистема, промышленная зона, транспортная зона, жилая зона, рекреационная зона, тяжелые металлы, фитотоксический уровень, флуктуирующая асимметрия, *Betula pendula*

Monitoring soil, air, water status

The effect of accumulation of Cd, Zn, Cu, Pb, Fe in the soil and leaves of birch *Betula pendula* Roth on their fluctuating asymmetry

Anna S. Olkova¹✉, Tatiana A. Adamovich¹, and Tatiana A. Gulyaeva¹

¹Vyatka State University, Kirov, Russia, e-mail: usr08617@vyatsu.ru

Abstract – The issue of choosing convenient and informative environmental quality indicators is particularly acute for urban urban ecosystems. The purpose of this work is to compare the effect of the metal content in the soil and their accumulation in the leaves on the fluctuating asymmetry of birch leaves *Betula pendula* Roth. The study was conducted in a medium-sized city (Kirovo-Chepetsk, Russia, a subzone of the southern taiga, the climate is temperate continental). Soil samples (0–15 cm) and birch leaves of *B. pendula* (n = 100) were taken at different functional sites. The content of metals Cd, Zn, Cu, Pb, Fe in the soil corresponded to the standards, except for Zn in the transport zone (exceeding 2.29 times). The accumulation of Cd and Pb in the leaves was less than half of the conditional norm of 10 mg/kg (according to A. Kabata-Pendias). Cu and Zn accumulated in birch leaves above phytotoxic levels (2 and 33 mg/kg, respectively). The direct dependence (correlation to Pearson) of the FA of *B. pendula* leaves on their content in the soil is shown: Zn ($r = 0.76$) > Fe (0.66) > Cu (0.46) > Cd (0.43) > Pb (0.36). The dependence of FA on the accumulation of metals in the soil was higher: Pb ($r=0.85$) > Fe (0.80) > Cu (0.76) Zn (0.53) > Cd (0.46). It follows from the results that (1) the accumulation of metals in the soil, even within the limits of standards, is associated with the bioindication index of the FA of *B. pendula* leaves, probably due to the washing regime; (2) the influence of the metal content in the leaves on their FA is more significant due to the possibility of metals entering both from the soil and from the air.

Keywords: Bioassay, industrial area, transport area, housing area, recreational area, heavy metals, phytotoxic level, fluctuating asymmetry, *Betula pendula*

ВВЕДЕНИЕ

Биодиагностика качества окружающей среды выполняет не только научно-исследовательскую функцию, но и социальную, способствуя информированию общественности о текущей экологической ситуации на определенной территории. Особенно важно организовывать научно-исследовательские и регулярные мониторинговые работы в городах, имеющих крупные промышленные объекты.

База научно-исследовательских методик в отличие от документов, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга, безусловно, шире. Результаты биоиндикации не могут быть сопоставлены с нормативами как данные химических и физико-химических анализов, однако обладают другими преимуществами. Главное из них – возможность наблюдения за параметрами живых организмов, находящихся в интересующей окружающей среде. При этом живые организмы становятся датчиками текущих изменений в воздухе, воде, почве.

Проблеме выбора индикаторных организмов посвящено множество научных работ [1–3]. Критериям оседлости и длительного жизненного цикла соответствуют древесные растения [4]. Из них береза повислая *Betula pendula* Roth отличается широким распространением, например, в России она произрастает от тундры до степей. Береза является культурой, часто используемой в городском озеленении. Как в российской, так и зарубежной практике имеются апробированные методики биоиндикации среды по флуктуирующей асимметрии (ФА) листьев березы [5, 6]. Обычно эти методики ассоциируются с оценкой загрязнения воздуха. Так, в работе [7] отмечена

статистически значимая зависимость ФА древесных растений от транспортной нагрузки в городах. В то же время, показано, что содержание Pb, Mn, Cu в почве также влияет на ФА листьев березы (r Пирсона равен 0,60, 0,36, 0,35 соответственно) [8].

Цель данной работы – сравнение влияния содержания тяжелых металлов (ТМ) в почве и их накопления в листьях на флуктуирующую асимметрию листьев березы *Betula pendula* Roth.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Участки исследования располагались в городе Кирово-Чепецк (Кировская область, Россия). Город относится к средним по численности населения (около 65 тыс. чел) и интересен тем, что имеет в черте агломерации крупный комплекс предприятий химической отрасли, производящих минеральные удобрения, полимеры, в том числе фторполимеры. Городу свойственна транспортная нагрузка, работают котельные и ТЭЦ, использующая газ, торф, уголь и мазут (резервно).

Город расположен в подзоне южной тайги, климат умеренно-континентальный, рельеф ровный (высокий левый берег р. Вятка), почвы в пределах города можно отнести к урбаноземам.

Участки представляли разные функциональные части города, их количество было пропорционально площадям, занимаемым этими зонами: 4 участка в жилой зоне и по 2 участка в рекреационной зоне и зоне с повышенной производственной и транспортной нагрузкой (рис. 1).

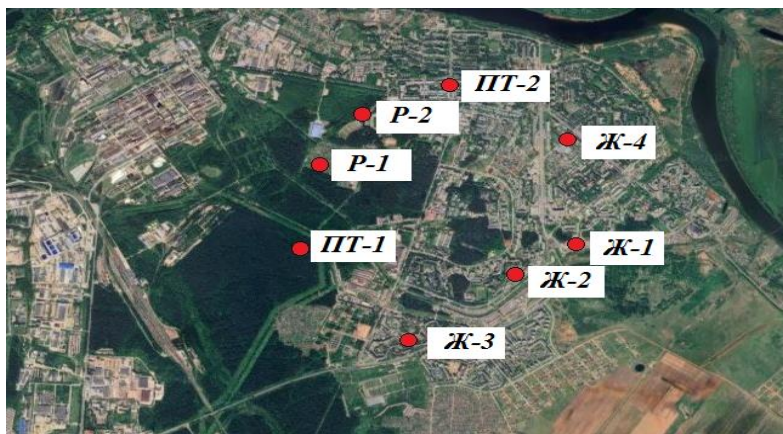


Рис. 1. Карта-схема участков отбора проб почвы и листьев березы. P-1 – Парковая зона, P-2 – Парковая зона, Ж-1 – Жилая застройка, Ж-2 – Жилая застройка, Ж-3 – Жилая застройка (район школы), Ж-4 – Жилая застройка (район детского сада), ПТ-1 – Заводская зона, ПТ-2 – территория с высокой транспортной нагрузкой.

Fig. 1. Schematic map of the sampling sites for birch soil and leaves. P-1 is a park area, P-2 is a park area, Ж-1 is a residential area, Ж-2 is a residential area, Ж-3 is a residential area (school district), Ж-4 is a residential area (kindergarten district), ПТ-1 is a factory area, ПТ-2 is an area with a high traffic load.

На участках исследования была отобрана почва методом конверта (0–15 см) и листья березы повислой. В воздушно-сухой почве определяли уровень pH водной и солевой вытяжек потенциометрическим методом [9] на pH-метре pH-150МИ (Россия), содержание органического вещества спектрофотометрически

по методике [10], используя Спектрофотометр ПЭ-5400ВИ (Россия), концентрации подвижных и валовых форм металлов (Cd, Zn, Cu, Pb, Fe,) – методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно [11] на атомно-абсорбционном спектрометре «СПЕКТР-5-4 (Россия). Работы проведены на базе научно-исследовательской лаборатории ВятГУ, аккредитованной Росаккредитацией.

У листьев березы ($n=100$) была определена флуктуирующая асимметрия (ФА) по 5 параметрам правой и левой половины листа согласно [6] и содержание перечисленных выше металлов также атомно-абсорбционной методом в биомассе после сухого озоления при 500°C в муфельной печи LOIP LF 7/11-G1 (электронный) (Россия). Измерения биоиндикационных параметров листьев проводились группой студентов, не заинтересованных в результатах оценки, для исключения «эффекта наблюдателя» согласно рекомендациям, указанным в работе [12]. Для исключения обработки некачественных измерений, они проводились дважды с последующим сравнением массивов данных.

Обработку физико-химических и химических результатов анализов проводили в соответствии с используемыми аттестованными методиками, погрешность измерений не превышала допустимых пределов. Достоверность оценки ФА листьев обеспечивалась выборкой биоматериала ($n=100$) и дальнейшей обработкой всего массива данных с вычислением среднего значения и стандартного отклонения. Сравнение одинаковых показателей на разных участках проводили методом дисперсионного анализа с предварительной проверкой нормальности распределения данных. Зависимость между различными показателями определяли по Пирсону.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика почв

В таблице 1 обобщены физико-химические и химические показатели почвы на участках исследования. Для отражения потенциальной степени загрязнения почвы накопление металлов представили в виде кратности к действующим нормативам [13].

Почва исследуемых участков имела нейтральный уровень рН с незначительным смещением в кислую сторону в вариантах с солевой вытяжкой, хотя известно, что почва естественных экосистем таёжной зоны имеет кислую и сильно кислую реакцию рН. В исследовании [14] уровень рН почвы ближайшего крупного города (г. Киров, Россия) варьировал от 5,5 до 7,1 единиц рН. При исследовании почв города, расположенного севернее (г. Ухта, Россия) разброс данных был в пределах 5,1 до 6,3 единиц рН [8]. Причинами повышения уровня рН могут быть привнесенные грунты, используемые для благоустройства городов, а также щелочные выбросы предприятий. Для городских почв смещение рН почвенной вытяжки в щелочную сторону может быть связано с поступлением пыли, содержащей взвешенные вещества, карбонаты кальция и магния, а также с применением антигололедных реагентов и т. п. [14].

Таблица 1. Комплексная характеристика участков исследования
Table 1. Comprehensive characterization of study sites

Функциональные зоны	Обозначение участков	рН вытяжки водной/солевой, ед. рН	Органическое вещество, мг/кг	Кратность валового содержания ТМ к нормативу, раз	Кратность подвижного содержания ТМ к нормативу, раз
Рекреационные зоны	Р-1	$\frac{7,2 \pm 0,02}{6,8 \pm 0,02}$	3,77±0,05	Pb 0.21 Cu 0.06 Zn 0.20 Cd 0.15 Fe 0.32	Pb 0.10 Cu 0.06 Zn 0.21 Cd 0.09 Fe 0.35
	Р-2	$\frac{7,1 \pm 0,02}{6,7 \pm 0,02}$	3,09±0,04	Pb 0.22 Cu 0.18 Zn 0.80 Cd 0.16 Fe 0.31	Pb 0.19 Cu 0.08 Zn 0.63 Cd 0.08 Fe 0.28
Жилые зоны	Ж-1	$\frac{7,2 \pm 0,02}{6,8 \pm 0,02}$	4,71±0,05	Pb 0.23 Cu 0.19 Zn 0.76 Cd 0.13 Fe 0.28	Pb 0.09 Cu 0.06 Zn 0.67 Cd 0.08 Fe 0.30
	Ж-2	$\frac{7,1 \pm 0,02}{6,9 \pm 0,02}$	4,88±0,05	Pb 0.17 Cu 0.17 Zn 0.64 Cd 0.13 Fe 0.27	Pb 0.09 Cu 0.05 Zn 0.21 Cd 0.06 Fe 0.33
	Ж-3	$\frac{7,0 \pm 0,02}{6,8 \pm 0,02}$	3,69±0,04	Pb 0.21 Cu 0.20 Zn 0.74 Cd 0.16 Fe 0.31	Pb 0.14 Cu 0.06 Zn 0.68 Cd 0.08 Fe 0.33
	Ж-4	$\frac{7,1 \pm 0,02}{6,9 \pm 0,02}$	3,99±0,05	Pb 0.16 Cu 0.18 Zn 0.70 Cd 0.19 Fe 0.31	Pb 0.12 Cu 0.05 Zn 0.63 Cd 0.03 Fe 0.30
Зоны с повышенной производственной и транспортной нагрузкой	ПТ-1	$\frac{6,9 \pm 0,02}{6,6 \pm 0,02}$	2,79±0,03	Pb 0.21 Cu 0.21 Zn 0.83 Cd 0.15 Fe 0.36	Pb 0.97 Cu 0.12 Zn 0.64 Cd 0.07 Fe 0.32
	ПТ-2	$\frac{7,0 \pm 0,02}{6,6 \pm 0,02}$	1,85±0,03	Pb 0.21 Cu 0.21 Zn 2.29 Cd 0.25 Fe 0.37	Pb 0.69 Cu 0.14 Zn 0.68 Cd 0.11 Fe 0.63

Примечание: Р-1 – Парковая зона, Р-2 – Парковая зона, Ж-1 – Жилая застройка, Ж-2 – Жилая застройка, Ж-3 – Жилая застройка (район школы), Ж-4 – Жилая застройка (район детского сада), ПТ-1 – Заводская зона, ПТ-2 – территория с высокой транспортной нагрузкой. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие 0,5 российского норматива.

Содержание органического вещества в почве типично для дерново-подзолистых и подзолистых почв региона [15]. При этом минимальное содержание органических веществ по сравнению с другими участками отмечено в почвах на участках с повышенной промышленной и транспортной нагрузкой ($p < 0,05$). Это может быть связано с низким уровнем проективного покрытия почвы растительностью на данных участках.

Анализ кратности содержания подвижных форм и валового содержания металлов в почве к действующим нормативам показал, что концентрации всех определяемых металлов не превышали ПДК, кроме концентрации цинка на участке ПТ-2 зоны с повышенной производственной и транспортной нагрузкой (превышение ПДК в 2,29 раз). Источником загрязнения цинком городских почв могут быть выбросы автотранспорта, использующего цинксодержащие присадки, цинксодержащие краски, используемые в строительстве, гальванические производства, предприятия металлургической и топливной промышленности [14].

Накопление ТМ в листьях березы

Нормативов содержания металлов в дикорастущих растениях не разработано. Оценка степени накопления металлов в листьях березы проведена по уровням, указанным в работе А. Кабата-Пендиас (2010) [16], где предложены минимальные значения токсического уровня биоаккумуляции: Cd, Pb по 10 мг/кг, Cu – 2 мг/кг, Zn – 33 мг/кг.

Металлы разделились на 2 группы. Первая группа включала Cd и Pb их накопление в листьях было меньше половины условного норматива (рис. 2А). Вторая группа металлов – Cu и Zn – аккумуляровалась в листьях березы выше уровня, превышение которого приводит к фитотоксическим эффектам (рис. 2Б). На большинстве участков кратность концентрации Cu к условному нормативу была меньше, чем аналогичный показатель для Zn, кроме участка ПТ-2.

В пространственном отношении накопление металлов обеих групп достаточно однородное, то есть концентрации металлов в листьях на разных участках были близкими ($p > 0,05$). Только в пробах почвы с транспортно-промышленной зоны концентрации Cu, Zn, Pb были значимо выше, чем на других участках. Это дало основания усреднить данные для схожих групп участков. В итоге кратность накопления металлов в биомассе листьев к условному нормативу распределилась следующим образом: Cd ($0,039 \pm 0,008$) < Pb рекреационных и жилых зон ($0,25 \pm 0,03$) < Pb промышленных и транспортных зон ($0,38 \pm 0,05$) < Cu рекреационных и жилых зон ($2,29 \pm 0,36$) < Zn рекреационных и жилых зон ($3,35 \pm 0,56$) < Zn промышленных и транспортных зон ($4,15 \pm 0,05$) < Cu промышленных и транспортных зон ($4,92 \pm 2,44$).

В ближайшем крупном городе (Киров, Россия) также были показаны подобные накопления металлов, особенно Cu, Zn и Pb и в листьях древесных растений (*Populus canadensis* L. и ясеня *Fraxinus americana* L.), однако экологически значимое накопление было отмечено не на всех участках, в большей степени – в промышленных и транспортных зонах [17].

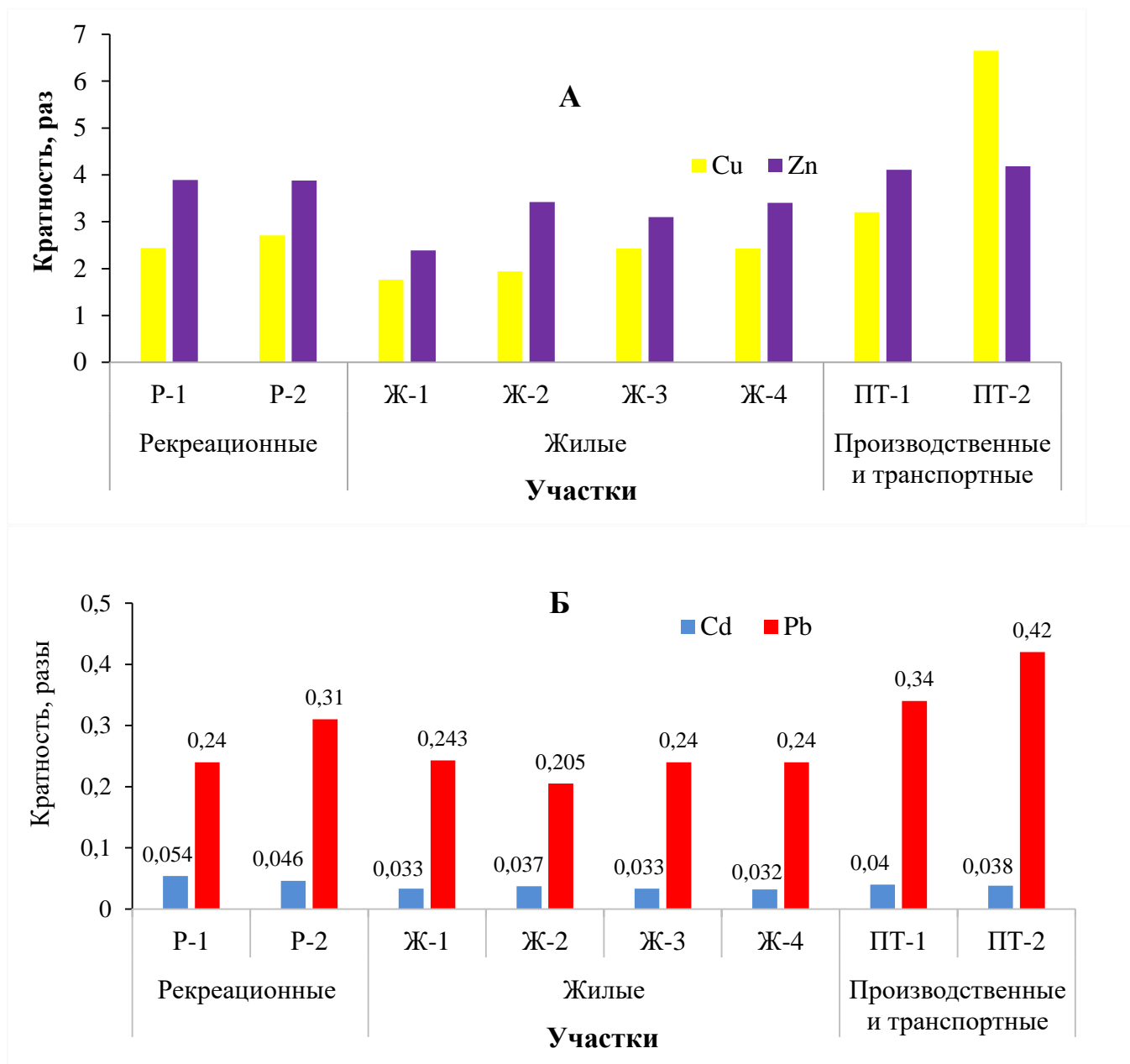


Рис. 2. Кратность содержания меди и цинка (А), а также свинца и кадмия (Б) в листьях *B. pendula* к минимальным значениям токсического уровня их биоаккумуляции по А. Кабата-Пендиас (2010).

Fig. 2. The multiplicity of copper and zinc (А), as well as lead and cadmium (Б) in *B. pendula* leaves to the minimum values of the toxic level of their bioaccumulation according to А. Kabata-Pendias (2010).

Асимметрия листьев березы.

Древесные растения – биоиндикаторы качества окружающей среды, подходящие для данных целей по многим параметрам, основные из них – оседлость и длительный цикл жизни. *B. pendula* распространена по всему северному полушарию, вводится в городское озеленение и в южном полушарии. На рисунке 3 показаны коэффициенты ФА листьев *B. pendula* на разных участках территории исследования.

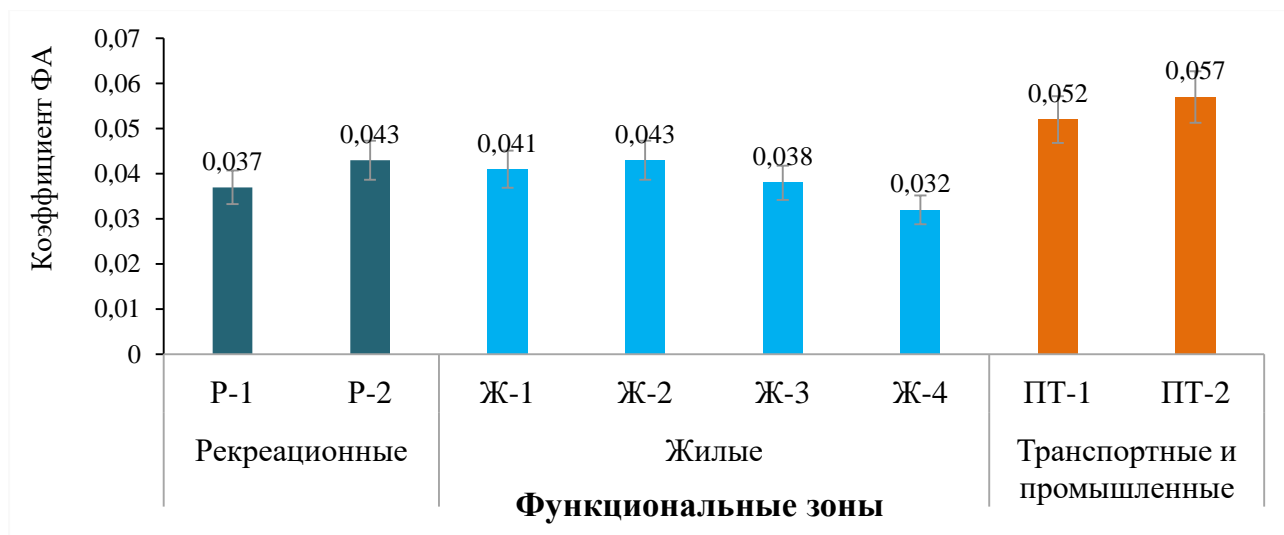


Рис. 3. Флуктуирующая асимметрия листьев березы *B. pendula*. Оттенками серого обозначены отклонения от нормы развития по В.М. Захарову (2000): светло-серый – условно нормальное состояние (менее 0,40), темно-серым - начальные отклонения от нормы (0,040–0,044), черным – существенные отклонения от нормы (более 0,50).

Fig. 3. Fluctuating asymmetry of birch leaves of *B. pendula*. Shades of gray indicate deviations from the norm of development according to V.M. Zakharov (2000): light gray - a conditionally normal condition (less than 0.40), dark gray - initial deviations from the norm (0.040–0.044), black - significant deviations from the norm (more than 0.50).

Участки в рекреационных и жилых зонах отличались низкими значениями ФА листьев березы, то есть их развитие практически не было нарушено. Выявленные начальные отклонения от нормы [18] на участках Р-2, Ж-1, Ж-2 были не значимы ($p > 0,05$ по сравнению с показателями для Р-1 и Ж-3). Максимальные индексы ФА показаны для промышленно-транспортных зон. Здесь индексы превысили критический уровень 0,05, что указывает на значительную асимметрию листьев.

В целом г. Кирово-Чепецк по данным биоиндикации можно назвать благополучным. Известно о более значительных проявлениях асимметрии листьев у *B. pendula* вблизи промышленных предприятий – больше 0,06 [19]. В г. Ухта (Россия) ФА листьев березы варьировал от 0,064 до 0,076 в разных функциональных зонах города, включая жилую.

Взаимосвязь биоиндикации и эколого-химических показателей

В масштабном обзоре [20] береза повислая *B. pendula* отнесена к древесным растениям, рекомендованным в качестве биоиндикатора окружающей среды, реагирующего на содержание потенциально токсичных элементов в среде обитания. Данные корреляционного анализа это подтверждают (рис. 4).

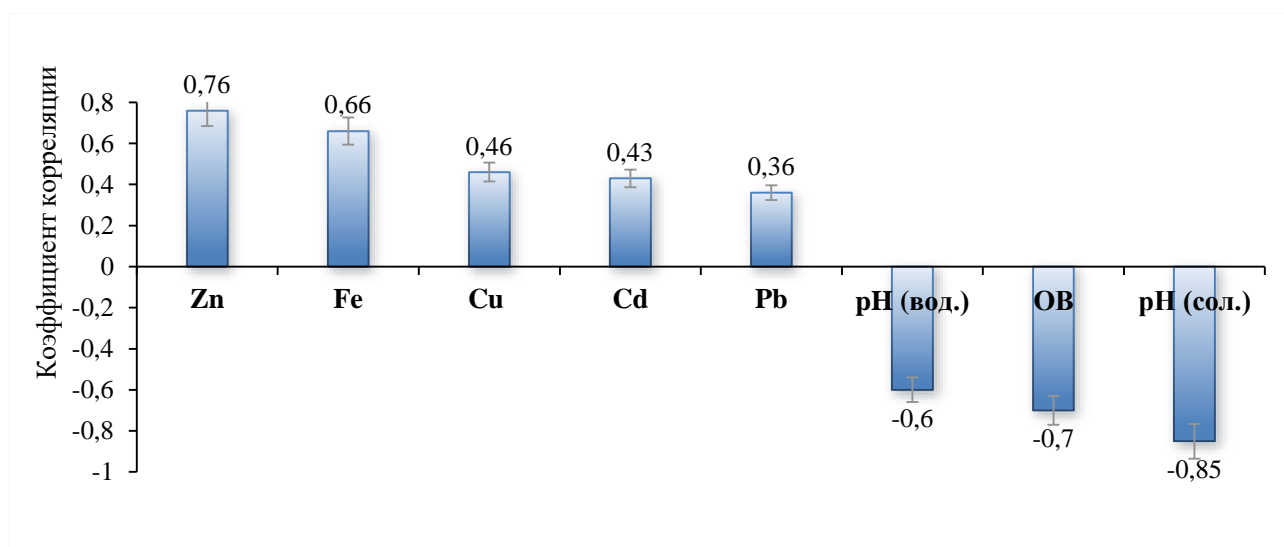


Рис. 4. Зависимость ФА листьев *B. pendula* от характеристик почвы на участках произрастания (для анализа использовали валовое содержание ТМ). Оттенками серого обозначены уровни взаимосвязи: штриховкой – высокий уровень связи ($r > 0,7$), темно-серым – средний уровень связи ($0,3 < r < 0,7$), светло-серым – слабый уровень связи ($r < 0,3$).

Fig. 4. The dependence of the FA of *B. pendula* leaves on the soil characteristics in the growing areas (the gross content of TM was used for analysis). Shades of gray indicate the levels of interconnection: hatching indicates a high level of connectivity ($r > 0.7$), dark gray indicates an average level of connectivity ($0.3 < r < 0.7$), light gray indicates a weak level of connectivity ($r < 0.3$).

Согласно полученным данным, асимметрия листьев березы значительно возрастала в ответ на увеличение содержания цинка в почве ($r = 0,76$) и снижение рН почвы (по методу солевой вытяжки, $r = -0,85$). Тяжелые металлы, в частности цинк, обладают не только прямой, но и косвенной токсичностью, нарушая доступность и усвоение макроэлементов растениями [21].

Второй значимой группой факторов можно назвать содержание железа и органического вещества в почве. Железо, хоть и не является металлом с высокой токсичностью, но вызывает негативные изменения при контакте с корнями растений, в частности, отток калия из корней и накопление активных форм кислорода и азота в корнях, что приводит к физиологическому стрессу [22]. Низкое содержание органического вещества повышает биодоступность потенциально токсичных веществ, поэтому обратная корреляционная связь этого показателя и ФА листьев вполне логична. Это подтверждается экспериментально для органических и минеральных токсикантов [23, 24].

Корни *B. pendula* проникают в почву и ниже лежащие грунты на глубину 2–3 м. Вероятно, показанные корреляционные зависимости связаны с промывным почвенным режимом, характерным для подзоны южной тайги [15].

Другие факторы (содержание меди, кадмия, свинца в почве и рН по методике с водной вытяжкой) оказывали среднее и слабое влияние на ФА листьев ($r < 0,6$). Это вполне закономерно, поскольку накопление этих металлов редко превышало 20% от установленной нормы.

На рисунке 5 показаны уровни связи между ФА листьев *B. pendula* и накоплением в них металлов.

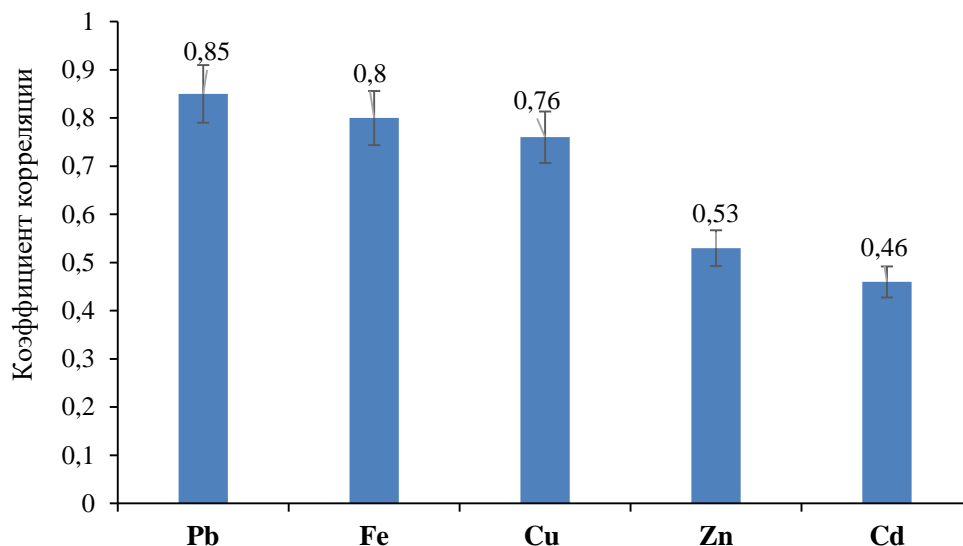


Рис. 5. Зависимость ФА листьев *B. pendula* от накопления в них металлов. Оттенками серого обозначены уровни взаимосвязи: черным – высокий уровень связи ($r > 0,7$), темно-серым средний уровень связи ($0,3 < r < 0,7$).

Fig. 5. The dependence of the FA of *B. pendula* leaves on the accumulation of metals in them. Shades of gray indicate the levels of interconnection: black – high level of connectivity ($r > 0.7$), dark gray – medium level of connectivity ($0.3 < r < 0.7$).

Корреляционный анализ показал, что асимметрия листьев значительно зависела от накопления в них Pb, Fe, Cu. Металлы Zn и Cd влияли на ФА в средней степени. Поступление металлов в листья происходит как из почвы, так и из воздуха [16]. Этим объясняется более высокий уровень связи «ФА – металлы в листья» по сравнению с «ФА – металлы в почве».

Отметим, что формирование почек и дальнейшее развитие листьев может зависеть и от других показателей: множества веществ присутствующих в воздухе города и тех веществ, которые не учитывались при анализе почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Организмы-биоиндикаторы воспринимают все факторы окружающей среды и реагируют на них своим морфофизиологическим состоянием. В данном исследовании рассматривались причины флуктуирующей асимметрии листьев березы *B. pendula* – древесного биоиндикатора, распространенного по всему миру. Оценивалось влияние на ФА металлов, содержащихся в почве и металлов, накопившихся за вегетационный сезон в биомассе листьев. Моделью был город Кирово-Чепецк (Россия), расположенный в зоне тайги, имеющий на своей территории, как и другие города среднего размера, жилые, рекреационные и транспортно-промышленные функциональные зоны.

Почва одного из исследуемых участков с промышленной и транспортной нагрузкой, содержала повышенную концентрацию цинка. Кратность к нормативу для валовой формы составило 2,29 раз. При этом в почвах жилых и рекреационных зон содержание всех металлов соответствовало нормативам (ПДК). Тенденция накопления цинка была видна только по превышению уровня, равного 0,5 ПДК, что было характерно для почв всего города.

Содержание ТМ в листьях древесных растений не нормируется. В сравнении с условными нормами, предложенными А. Кабата-Пендиас, показано, что листья *V. pendula* аккумулировали медь и цинк (более 2 и 33 мкг/кг соответственно). Свинец и кадмий накапливался в листьях в малых количествах (менее 10 мг/кг). Биомасса листьев из жилых и рекреационных зон накапливала металлы в меньшей степени, чем на промышленных и транспортных участках, что указывает на экологическое благополучие социально значимых районов.

Результаты биоиндикации по асимметрии листьев *V. pendula* подтвердили закономерности, выявленные химическими методами. Корреляция по Пирсону ослабевала в ряду «ФА-валовая форма ТМ»: Zn ($r=0,76$) > Fe (0,66) > Cu (0,46) > Cd (0,43) > Pb (0,36). Максимальная асимметрия листьев выявлена на участках с повышенной транспортной и промышленной нагрузкой (0,052–0,057).

Накопление металлов в листьях коррелировало с их асимметрией в еще большей степени. Связь «ФА – содержание ТМ в листьях» такова: Pb ($r=0,85$) > Fe (0,80) > Cu (0,76) Zn (0,53) > Cd (0,46).

Таким образом, накопление металлов в почве даже в пределах нормативов влияет на биоиндикационный показатель ФА листьев *V. pendula*. Cu и Zn накапливаются в листьях *V. pendula* больше, чем Cd и Pb, при этом на ФА листьев в большей степени влияет аккумуляция в них Pb, Fe и Cu. Связь ФА с накоплением в листьях Zn и Cd также наблюдалась, она характеризуется средним уровнем корреляции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Петухов А. С., Кремлева Т. А., Хритохин Н. А., Петухова Г. А. (2024). Сравнение способности древесных растений различных видов к аккумуляции тяжелых металлов в городской среде. *Экология и промышленность России*, 28(11), 66–71. <http://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-11-66-7>.
2. Гусакова М. А., Бровко О. С., Москалюк Е. А., Самсонова Н. А., Слобода А. А., Красикова А. А., Селиванова Н. В., Ивахнов А. Д., Боголицын К. Г. (2024). Оценка аэротехногенного воздействия промышленных эмиссий АО Архангельский ЦБК" на окружающую среду методом биоиндикации. *Экология и промышленность России*, 28(10), 15–21. <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0395-2024-10-15-21>.
3. Schloter M., Nannipieri P., Sørensen S. J., van Elsas J. D. (2018). Microbial indicators for soil quality. *Biology and Fertility of Soils*, 54,(1-10). <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-017-1248-3>.
4. Авдеева Е.В., Надемьянов В.Ф., Черникова К.В. (2014). Дендроиндикация экологической комфортности городских территорий. *Хвойные бореальной зоны, XXXII*, (5-6), 7–12.
5. Palmer A. R. Fluctuating asymmetry analyses: A primer. (1994). In: Markow, T.A. Ed., *Developmental Instability: Its Origins and Evolutionary Implications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 335–364. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0_26.

6. Методические рекомендации по оценке качества среды обитания по состоянию живых существ (оценка устойчивости развития живых организмов по уровню асимметрии морфологических структур). (2003). Распоряжение Минприроды России от 16.10.2003 г. № 460-р. М.: МПР. 24.
7. Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Trzęsicki M., Barczyk G. (2017). Air pollution tolerance index and heavy metal bioaccumulation in selected plant species from urban biotopes. *Chemosphere*, 183, 471–482. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.128>.
8. Olkova A. S., Adamovich T. A. (2024). Dependence of Asymmetry of *Betula pendula* Roth Leaves on Soil Indicators *Annals of Biology*, 40(1), 131–134.
9. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки», (1985).
10. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества, (1991).
11. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Подгот. А. В. Кузнецов и др. М.: ЦИНАО, 2-е изд., перераб. и доп. (1992).
12. Kozlov M. V, Zvereva E. L. (2015). Confirmation bias in studies of fluctuating asymmetry. *Ecol. Indicators*, 57, 293–297. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.014>.
13. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. (2021). Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 №2.
14. Скугорева С. Г., Домрачева Л. И., Фокина А. И., Кутявина Т. И., Абдухалилов О. М., Кулаков В. Н., Ашихмина Т. Я. (2023). Комплексный подход в оценке экологического состояния городских парковых почв. *Юг России: экология, развитие*, 2(67), 102–111. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-2-102-112>.
15. Тюлин В. В. (1976). Почвы Кировской области. *Волго-Вятское издательство, Киров*.
16. Кабата-Пендиас А. (2010). Микроэлементы в почвах и растениях: Четвертое издание. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
17. Березин Г. И., Олькова А. С. (2024). Видовые особенности биоаккумуляции тяжелых металлов листвой тополя *Populus canadensis* Moench и ясеня *Fraxinus americana* L. в условиях урбозоосистемы, *Трансформация экосистем*, 7(25). 12–18.
18. Захаров В. М., Баранов А. С., Борисов В. И., Валецкий А.В., Кряжева Н. Г., Чистякова Е. К., Чубинишвили А. Т. (2000). Гигиена окружающей среды: методология оценки. *ЦЭПР Москва*.
19. Губашева Б. Е., Идрисова Г. З., Туменов А.Н., Мифтахов Р. Р. (2022). Оценка степени загрязнения воздушной среды по флуктуирующей асимметрии листьев различных древесных пород. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*, 30(3). 417–427. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-3-417-427>.
20. Patel, A., Tiwari, S., Khandelwal, A., Singh, C., Pandey, N., Tiwari, A., ... & Prasad, S. M. (2024). Plants as biomarkers for monitoring environmental pollution. In *Biomarkers in Environmental and Human Health Biomonitoring* (pp. 169–184). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13860-7.00019-7>.
21. Umar A. W., Naeem M., Hussain H., Ahmad N., Xu M. (2025). Starvation from within: How heavy metals compete with essential nutrients, disrupt metabolism, and impair plant growth. *Plant Science*, 353, 112412. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2025.112412>.
22. Li G., Wu J., Kronzucker H. J., Li B., Shi W. (2024). Physiological and molecular mechanisms of plant-root responses to iron toxicity. *Journal of Plant Physiology*, 297, 154257. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2024.154257>.
23. Van Hall B. G., Sweeney Ch. J., Bottoms M., van Gestel C. A. M. (2024). The influence of soil organic matter content and substance lipophilicity on the toxicity of pesticides to the earthworm

Eisenia Andrei. *Science of The Total Environment*, 917, 170206.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170206>.

24. Liu J., Yang W., Zhou H., Zia-ur-Rehman M., Salam M., Ouyang L., Chen Y., Yang L., Wu P. (2024). Exploring the mechanisms of organic fertilizers on Cd bioavailability in rice fields: Environmental behavior and effect factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 285, 117094. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117094>.

References:

1. Petukhov A. S., Kremleva T. A., Hritokhin N. A., & Petukhova G.A. (2024). Comparison of the ability of woody plants of various species to accumulate heavy metals in an urban environment. *Ecology and industry of Russia*. 28(11), 66–71. <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0395-2024-11-66-7>.
2. Gusakova M. A., Brovko O. S., Moskalyuk E. A., Samsonova N. A., Sloboda A. A., Krasikova A. A., Selivanova N. V., Ivakhnov A. D., & Bogolitsyn K. G. (2024). Assessment of aerotechnogenic impact of industrial emissions of Arkhangelsk Pulp and Paper Mill JSC on the environment by bioindication method. *Ecology and industry of Russia*. 28(10), 15–21. <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0395-2024-10-15-21>.
3. Schloter M., Nannipieri P., Sørensen S. J., & van Elsas J. D. (2018). Microbial indicators for soil quality. *Biology and Fertility of Soils*. 54, 1-10. <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-017-1248-3>.
4. Avdeeva E. V., Nademyanov V. F., & Chernikova K. V. (2014). Dendroindication of ecological comfort of urban areas. *Conifers of the boreal zone*. XXXII(5-6), 7–12.
5. Palmer A. R. (1994). Fluctuating asymmetry analyses: A primer. In: Markow, T. A. Ed., *Developmental Instability: Its Origins and Evolutionary Implications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 335–364. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0_26.
6. Methodological recommendations for assessing the quality of the environment according to the state of living beings (assessment of the stability of the development of living organisms by the level of asymmetry of morphological structures) (2003). *Decree of the Ministry of Natural Resources* No. 460-r dated 16.10.2003. Moscow: MPR, 24 p.
7. Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Trzęsicki M., & Barczyk G. (2017). Air pollution tolerance index and heavy metal bioaccumulation in selected plant species from urban biotopes. *Chemosphere*. 183, 471–482. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.128>.
8. Olkova A. S., & Adamovich T. A. (2024). Dependence of Asymmetry of *Betula pendula* Roth Leaves on Soil Indicators. *Annals of Biology*. 40(1), 131–134.
9. GOST 26423-85. Soils. Methods for determining specific electrical conductivity, pH and solid residue of aqueous extract. (1985).
10. GOST 26213-91 “Soils. Methods for determination of organic matter”. (1991).
11. Methodological guidelines for the determination of heavy metals in agricultural soils and plant products. Prepared by A. V. Kuznetsov et al. 2nd ed., revised and enlarged. Moscow: TsINAO, 61 p. (1992).
12. Kozlov M. V., & Zvereva E. L. (2015). Confirmation bias in studies of fluctuating asymmetry. *Ecol. Indicators*, 57, 293–297. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.014>.
13. Sanitary rules and regulations SanPiN 1.2.3685-21 "Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans". (2021). *Resolution No. 2 of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation dated January 28*
14. Skugoreva S. G., Domracheva L. I., Fokina A. I., Kutyavina T. I., Abdukhalilov O. M., Kulakov V. N., & Ashikhmina T. Ya. (2023). An integrated approach to assessing the ecological status of urban park soils. *South of Russia: ecology, development*. 2(67), 102–111. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-2-102-112>.
15. Tyulin V. V. (1976) Soils of the Kirov region. Kirov: Volga-Vyatka Publishing House. 288 p. (in Russia).

16. Kabata-Pendias A. (2010). Trace elements in soils and plants: Fourth edition. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
17. Berezin G. I., & Olkova A. S. (2024). Specific features of bioaccumulation of heavy metals by foliage of poplar *Populus canadensis* Moench and ash *Fraxinus americana* L. in the conditions of urban ecosystem. *Ecosystem transformation*. 7(2), 12–18. <https://doi.org/10.23859/estr-230227>.
18. Zakharov V. M., Baranov A. S., Borisov V. I., Valetsky A. V., Kryazheva N. G., Chistyakova, E. K., & Chubinishvili, A. T. Environmental health: assessment methodology. Moscow: CEPR, 2000. 65 p.
19. Gubasheva B. E., Idrisova G. Z., Tumenov A. N., & Miftakhov R. R. (2022). Assessment of the degree of air pollution by the fluctuating asymmetry of leaves of various tree species. *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series: Ecology and life safety*. 30(3), 417–427. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-3-417-427>.
20. Patel, A., Tiwari, S., Khandelwal, A., Singh, C., Pandey, N., Tiwari, A., ... & Prasad, S. M. (2024). Plants as biomarkers for monitoring environmental pollution. In *Biomarkers in Environmental and Human Health Biomonitoring* (pp. 169–184). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13860-7.00019-7>.
21. Umar A. W., Naeem M., Hussain H., Ahmad N., & Xu M. (2025). Starvation from within: How heavy metals compete with essential nutrients, disrupt metabolism, and impair plant growth. *Plant Science*. 353, 112412. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2025.112412>.
22. Li G., Wu J., Kronzucker H. J., Li B., & Shi W. (2024). Physiological and molecular mechanisms of plant-root responses to iron toxicity. *Journal of Plant Physiology*. 297, 154257. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2024.154257>.
23. Van Hall B.G., Sweeney Ch.J., Bottoms M., & van Gestel C.A.M. (2024). The influence of soil organic matter content and substance lipophilicity on the toxicity of pesticides to the earthworm *Eisenia Andrei*. *Science of The Total Environment*. 917, 170206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170206>.
24. Liu J., Yang W., Zhou H., Zia-ur-Rehman M., Salam M., Ouyang L., Chen Y., Yang L., & Wu P. (2024). Exploring the mechanisms of organic fertilizers on Cd bioavailability in rice fields: Environmental behavior and effect factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 285, 117094. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117094>.



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 504.064.3+504.4.054

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26112

**Программно-аппаратный комплекс для биотестирования
природных водных объектов**

С. О. Травин¹, В. О. Швыдкий^{1,2}, Г. В. Швыдкий³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, travins@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия, slavuta58@gmail.com

³Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.04.2026 г.; после доработки: 29.05.2026 г.; принята в печать: 01.06.2026 г.

Аннотация – Предложен программно-аппаратный комплекс для биотестирования с помощью подсчета числа подвижных биологических объектов (инфузорий *Tetrahymena pyriformis*) в поле зрения микроскопа. Видеофиксация изображения может проводиться с помощью простейших средств, в т.ч. с помощью камеры мобильного телефона. Программа для подсчета числа подвижных объектов в поле зрения микроскопа написана на языке Python и использует библиотечные функции OpenCV. Интерфейс пользователя допускает настройки по числу обрабатываемых кадров, порогу яркости и количеству пикселей размытия изображения. Программа может быть легко адаптирована к использованию совместно с самым простым оборудованием, в режиме покадровой или непрерывной съемки. Приводится сопоставление с другими известными средствами биотестирования.

Ключевые слова: биотестирование, подсчет живых инфузорий, программа обработки биотестов, *Tetrahymena pyriformis*, компьютерная обработка изображений.

Monitoring soil, air, water status

UDC 504.064.3+504.4.054

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26112

Hardware and software system for biotesting natural water bodies

Sergey O. Travin¹✉, Viacheslav O. Shvydkiy^{1,2}, George V. Shvydkiy³

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: travins@yandex.ru

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Federal State Educational Institution of Higher Professional Education Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Abstract – A hardware and software system for bioassays is proposed, which counts the number of mobile biological objects (ciliates) within a microscope's field of view. Video recording can be performed using simple tools, including a mobile phone camera. The program for counting the number of moving objects within a microscope's field of view is written in Python and utilizes OpenCV library functions. The user interface allows for adjustments to the number of frames processed, the brightness threshold, and the number of pixels for image blur. The program can be easily adapted for use with the simplest equipment, in frame-by-frame or continuous shooting modes. A comparison with other known bioassay tools is provided.

Keywords: biotesting, counting of live ciliates, program for photo-fixation of biotests, Cam2-V2.0, *Tetrahymena pyriformis*, computer image processing, Paracount_7.

ВВЕДЕНИЕ

Еще в 80-е годы XX века сотрудниками лаборатории гидроэкохимических процессов Института Химической физики АН СССР им. Н.Н. Семенова была высказана гипотеза редокс-токсикации водоемов [1]. Исследователи обратили внимание на то, что при «внешнем благополучии» основных гидрохимических показателей, входящих в систему нормирования качества воды, она оказывалась совершенно непригодной для выживания личинок осетровых рыб, которые, фактически, выступили в роли природного биотеста. Тем самым, как квинтэссенция интегральной оценки качества природных вод, был провозглашен приоритет методов биотестирования над стандартной системой гидрохимических показателей и более сложными аналитическими подходами.

Биотестирование – это процедура определения качества среды с помощью биологических тест-объектов, сигнализирующих об интегральной токсичности, независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов. Начиная с конца XX века биотестирование получило широкое признание во всем мире благодаря своей простоте, наглядности и универсальности.

С конца XX в. в России биотестирование стало обязательным элементом контроля качества поверхностных вод [2]. Показатели биотестирования были включены в перечень характеристик природных вод для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. В качестве простейших тест-объектов, неприхотливых для разведения в лабораторных условиях и дающих экспресс-результаты, чаще всего используют инфузории *Tetrahymena pyriformis*, *Paramecium caudatum*, и др.

Как эукариотический микроорганизм, *Tetrahymena pyriformis* (*Tr*) быстро растет и в лабораторных оптимальных условиях делится каждые 2–3 часа (при температуре 25–28°C), что делает его превосходной экспериментальной системой для токсикологического анализа с использованием современных систем подсчета клеток [3, 4, 5]. Подсчитывая количество организмов при различных экспериментальных условиях легко отслеживать ингибирование или стимуляцию роста и анализировать токсикологический эффект [6].

Также выяснилось, что результаты биотестирования на простейших хорошо коррелируют с результатами, полученными в опытах *in vivo* на высших организмах, в т.ч. теплокровных животных [7]. Но вместо более широкого исследования и внедрения методов биотестирования в практику токсикологических лабораторий для определения качества пищевых продуктов, кормов для животных и вод хозяйственного и бытового назначения, поток соответствующей публикационной активности почти прекратился, особенно в западных странах и Китае.

Вероятно, основной, если не единственной причиной такого спада является отсутствие доступных (по цене и простоте обслуживания) автоматических счетчиков биологических микрообъектов. А количественная оценка числа объектов является едва ли не единственным точным и фундаментальным инструментом анализа в биологии, медицине и других науках о жизни [5].

Идея автоматического подсчета различных объектов существует почти так же долго, как и персональные компьютеры. К настоящему времени разработано несколько программ для автоматического подсчета клеток, но большинство из них требуют дополнительного обучения или ввода данных от пользователя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения фото-видеосъемок инфузорий *Tr* были изготовлены устройство для крепления видеокамеры и специальный микроаквариум (МА). В качестве основы и прозрачного дна МА было использовано оптически чистое предметное стекло, на которое была наклеена с помощью двухсторонней клейкой пленки пластиковая черная матрица с тремя продольными круглыми отверстиями диаметром 16 мм с толщиной 1,0 мм. После внесения капли жидкости с инфузориями объемом 0,2 мл в каждый МА, внутри МА формировался «водоем», ограниченный стенками круга, с глубиной не более 1.0 мм.

Снизу МА подсвечивали «микролюстрой», состоящей из 12 белых светодиодов, размещенные по периметру на узком цилиндре диаметром 150 мм из ПВХ. Подобное расположение светодиодов обеспечивает бестеневое и равномерное освещение МА, что является принципиальным для получения качественного изображения. Питание светодиодов обеспечивали стабилизированным блоком питания на 12 вольт. При этом мерцания освещенности не наблюдали.

Для фото и видео съемки использовали Web камеру SMT-U2812 (разрешение 2 МП), интегрированную в устройство фотофиксации, получившее название TetraТест-1 (рис.1). В принципе, съемка поля МА может производиться также камерой любого смартфона, причем разрешение в 2 мегапикселя уже представляется достаточным, а 5 МП даже избыточным.

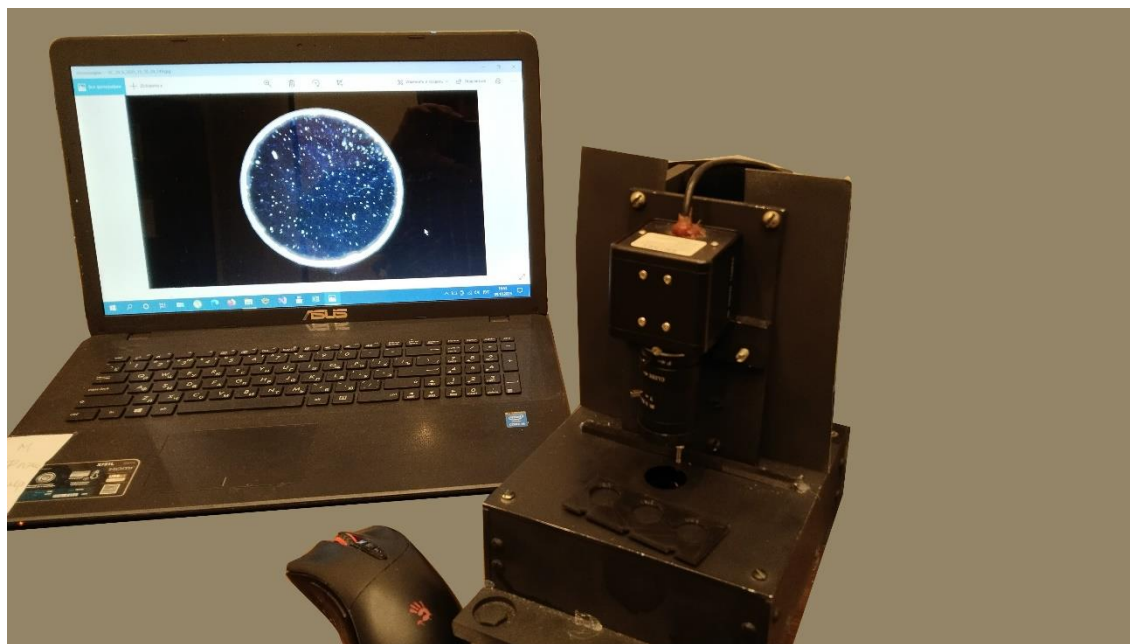


Рис. 1. Экспериментальный программно-аппаратный комплекс фотофиксации и подсчета живых клеток *Tetrahymena Pyriformis*, TetraTest-1.

Fig. 1. Experimental hardware and software complex for photofixation and counting of living cells of *Tetrahymena Pyriformis*, TetraTest-1.

Фотофиксацию содержимого МА с инфузориями *Tr* осуществляли с помощью программы Cam2, стандартной серией из 11 кадров с интервалом 100 мсек. Программа позволяет настраивать интервал съёмки, формировать имя файла с расширением JPEG, и место на диске для хранения полученных изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Активно использовать инфузории *Tetrahymena Pyriformis* в качестве биотеста для определения качества природных, сточных вод и кормов начали еще в 80-х годах прошлого столетия. Подсчет клеток велся под микроскопом, предварительно убитой и окрашенной йодом культуры *Tr*. Метод ограничивался небольшим количеством клеток удобным при ручном подсчете, был трудоемок и отличался относительно большой погрешностью и человеческим фактором.

Были также попытки заменить ручной подсчет автоматическим. В частности, в России в начале 2000-х был создан автоматизированный комплекс «Биолат-3» (производитель ООО «Европолитест», г. Москва, РФ) для подсчета живых особей инфузорий *Tetrahymena pyriformis* и *Paramecium* с использованием программы AutoSelita, разработанной на платформе Delfi [8]. Комплекс хорошо себя зарекомендовал в медицинских целях, а также при оценке качества кормов, почв и природных вод. При всех достоинствах данного комплекса стоит отметить его слабые стороны: маленькое разрешение и глубина резкости, использование черно-белых аналоговых камер, относительно большая глубина лунки (около 2 мм), что не позволяет фиксировать инфузорий вне диапазона глубины резкости, а также высокий порог необходимой

исходной концентрации инфузорий (300 шт. и более). Для получения стабильного результата, в опыте исходная концентрация T_p должна быть не менее 500 шт в 200 мкл пробы. А это, в свою очередь, при большой исходной концентрации инфузорий снижает чувствительность метода и приводит к чрезмерному приросту инфузорий за 24 часа культивирования в соответствии с [9, 10].

Известны различные альтернативные программы подсчета клеток, но большинство из них не позволяют пользователям отслеживать результаты подсчета микрообъектов в режиме реального времени, т.е. онлайн. Авторы из Университета Любляны (Словения) [4] разработали две простые в использовании программы подсчета клеток и опубликовали их описание, которые также позволяют пользователям корректировать результаты обнаружения. К сожалению, как это часто бывает, приводимые в работе [4] ссылки не дают доступа к коду программ и об их достоинствах и недостатках можно судить только исходя из упомянутой публикации. При этом значительное количество нюансов, совершенно необходимых для практического использования, остались вне обсуждения.

Также наибольшую известность получили несколько методов количественной оценки числа и активности различных биологических объектов, причем чаще всего используют флуоресцентные красители в сочетании с различными протоколами, где количество флуоресцентных клеток и/или интенсивность флуоресценции являются показателями конкретного эффекта.

В свою очередь, флуоресцентно окрашенные клетки можно обнаружить и проанализировать с помощью проточной цитометрии [11, 12], спектрофлуориметрии [13] или сканирующей лазерной микроскопии [14]. Существуют также другие методы подсчета, которые не основаны на флуоресцентной маркировке, такие как подсчет с помощью счетных камер (гемоцитометрия) и иные подходы, которые объединяет принцип подсчета импульсов при протекании клеточной суспензии мимо детектора (т.н. счетчики Коултера [15, 16]). Эти дорогие и специализированные устройства, однако, могут оказаться недоступны для лабораторий с ограниченными ресурсами или в образовательных учреждениях.

Цифровой анализ изображений может облегчить ручной подсчет для повышения эффективности и согласованности. Программное обеспечение, такое как ImageJ¹ (сам пакет ImageJ можно загрузить с официального сайта загрузки) [17, 18], предоставляет множество инструментов для облегчения процесса подсчета, начиная от счетчика объектов, редактирования изображений и вычисления объектов.

Пользователи ImageJ могут настроить пороговое значение уровня заметности для интересующего объекта подсчета. А инструмент «Анализ частиц» может быть применен для выделения и подсчета объектов в соответствии со значениями порогов размера и округлости.

¹ <https://imagej.net/ij/download.html>

Рабочий модуль ImageJ.exe является исключительно компактным и занимает всего 165К. А весь пакет в распакованном виде занимает меньше 8Мб.

Минусом является то, что для работы всего пакета требуется дополнительная установка виртуальной Java-машины, на что далеко не все пользователи ПК способны и согласны, даже при доступе к коду, а это 132000 строк на языке JAVA. Такой объём кода сам по себе может отпугнуть потенциальных пользователей.

В процессе исследований и оптимизации метода нами было проведено большое количество серий фотографирования инфузорий *Tr* в МА в проходяще-отраженном свете с использованием белых светодиодов. Результаты оказались обнадеживающие. На реальном фото (рис. 2) видно, что поле равномерно освещено и заполнено инфузориями *TP* (это белые точки).

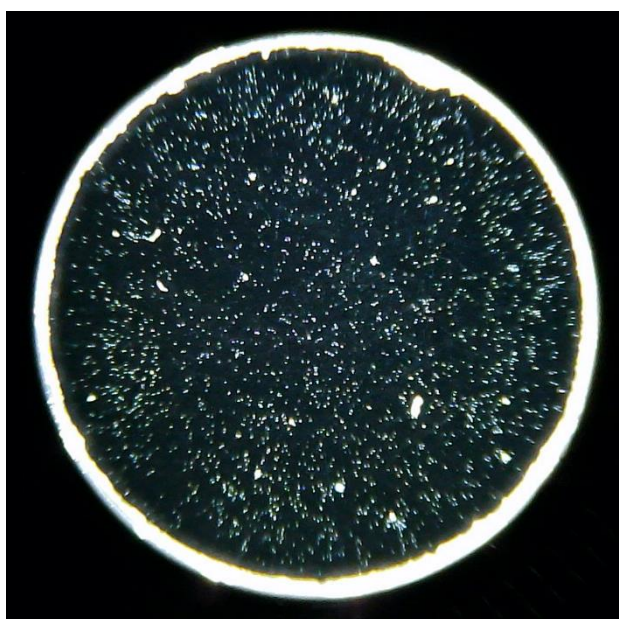


Рис. 2. Пример одного кадра из серии в 11 кадров, полученного Web-камерой SMT-U2812 (2 Мп).

Fig. 2. An example of one frame from a series of 11 frames obtained with the SMT-U2812 webcam (2 MP).

Удачные фото были использованы для создания и отладки программы компьютерной обработки Paracount_7. При разработке использовали библиотеки OpenCV (Open Computer Vision, открытое машинное зрение) на языке Python, что позволило добиться высокой функциональности программы, используя примерно десяток ключевых команд, по одной строке каждая (с вызовом библиотечных процедур).

На рисунке 3 представлены типичные кадры фотосъемки клеточной культуры инфузорий *Tr* в питательном растворе, полученные камерой Levenhuk 130, установленной на микроскопе для предварительной отладки программы.

В ненастроенном виде программа подсчитывает не только инфузории, но и продукты их жизнедеятельности, которые на изображении будут занимать всего один или два пикселя, но будут считаться как отдельный объект. Кроме

того, подсчет искажают присутствующие на снимке агломераты, площадь которых может превышать площадь одиночной инфузории в пределах двух порядков. Для получения правильного результата необходимо кроме разбиения изображения на контуры-примитивы проводить также их дискриминацию по площади.

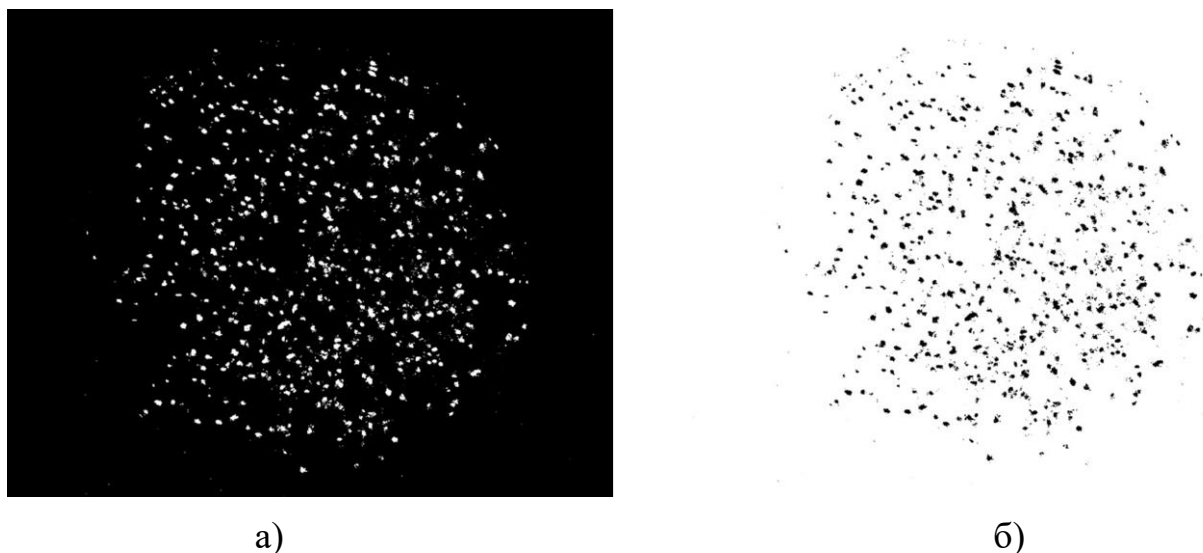


Рис. 3. Обработка изображения вычитанием и удалением фона. Слева а) шестой (последний) кадр серии. Справа б) Тот же кадр после преобразования с использованием автоматической функции *dilation*.

Fig. 3. Image processing with background removal and subtraction. Left: a) the sixth (last) frame of the series. Right: б) the same frame after conversion using the automatic dilation function.

На рисунке 3-а показан результат, полученный вычитанием из шестого кадра шестикратно усредненного фона и на 3-б преобразование с помощью библиотечной функции *dilation* (переводится с английского как расширение или растяжение).

Представленные на рисунке 3 изображения уже практически готовы к машинному подсчету числа находящихся объектов. Во всех без исключения версиях программы такой подсчет с использованием библиотечной функции выделения контуров программа выдает следующие результаты:

Objects found 2336

I think, correct answer is 557.

Первый ответ относится к изображению 3-а. и включает в себя все контура, включая однопиксельные. Второй подсчёт, который программа рекомендует как правильный, относится к изображению 3-б, он даёт результат подсчёта в четыре раза меньший, хотя методика подсчета контуров применяется однотипная. Основное различие состоит в том, что в первом случае программа собирает весь «мусор» с изображения, тогда как после размывания на рис. 3-б от этого мусора не остаётся и следа. Подчеркнём, что программа автоматического подсчета включает и контура с нулевой площадью.

Как это ни парадоксально, но эти визуально не обнаруживаемые контуры вносят очень существенный вклад в суммарный подсчет. Очевидно, что первый результат является откровенно завышенным, тогда как второй заведомо ближе к истине, хотя называть его правильным без надлежащей калибровки явно преждевременно.

Заметим, что программа ImageJ «распознала» на аналогичном кадре всего 7 объектов, тогда как Paracount_7 выдает для этого кадра примерно на два порядка больше инфузорий, что гораздо ближе к интуитивно правильному значению (строгий визуальный подсчет не производился).

В ходе наших исследований сопоставляя функциональность программы ImageJ и Paracount_7 мы убедились в том, что с помощью инструментария ImageJ удовлетворительного результата можно добиться лишь при соблюдении не менее, чем двух условий:

- 1) Высокая степень разрешения на снимке, не ниже 3840 x 2160 пикселей, что оказалось за пределом возможностей нашего оборудования;
- 2) Высокая степень увеличения, такая, чтоб размер изображения единичной инфузории превышал 1000 пикселей (что нереально!).

Тем самым использование инструментария ImageJ уместно лишь применительно к очень качественным крупномасштабным снимкам, которые даже визуально воспринимаются как набор практически неперекрывающихся крупных объектов расстояние, между которыми существенно превышает их размеры.

И хотя в публикациях [6, 17, 19, 20] декларируется не менее, чем 90% совпадение результатов ручного подсчета и с помощью программы ImageJ, нам подобного уровня распознавания на имеющихся в нашем распоряжении экспериментальных микрофотоснимках достичь не удалось. Более того, даже на модельных изображениях с заранее известным количеством контрастных эллипсов, чаще всего подсчет с помощью программы отклонялся от реперного значения в 4-10 раз, причем в непредсказуемую сторону (преувеличения или преуменьшения).

Один из важных моментов, касающихся машинной обработки изображений, относится к выбору порога яркости. В ранних работах (и мы в самом начале проведенного исследования) уделяли этому вопросу значительное внимание. Считалось, что изображения объектов или хотя бы их контуры имеют значительное отличие от фона по яркости. Надо отметить, что это далеко не всегда так. С контрастными изображениями, разумеется, работать легко и приятно, но фактически снятые кадры микроаквариума далеко не всегда отвечают требованиям экспериментатора.

На рисунке 4 представлены зависимости числа контрастных объектов в зависимости от устанавливаемого вручную порога различимости объекта и фона (напомним, что для каждого из цветовых каналов RGB, равно как и для снимков в градациях серого минимальная яркость соответствует 0, а максимальная – 255).

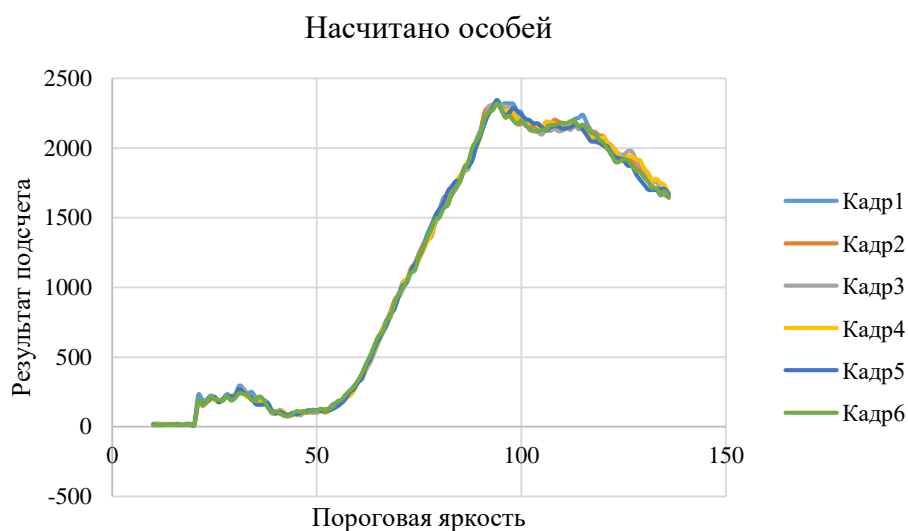


Рис. 4. Зависимость результатов подсчета клеток от значения пороговой яркости.

Fig. 4. Dependence of cell counting results on the threshold brightness value.

В данном случае никакой дискриминации по размеру объекта не производится и в подсчете учитываются все объекты с размером больше одного пикселя.

Видно, что при ручном подборе яркости в «разумном» диапазоне от 50 до 100 результат подсчета изменяется более, чем на порядок, что может привести к недопустимо субъективному результату, о чем неоднократно упоминалось практически во всех публикациях по цитометрии. По этой причине, оставив в интерфейсе программы возможность ручного регулирования пороговой яркости с выводом полученных изображений на просмотр, мы отказались от ручного задания порога в алгоритмах подсчета и перешли на автоматическое его определение, с чем превосходно и безошибочно справляется библиотечная функция из OpenCV: **adaptiveThreshold**

Важно подчеркнуть, что перед пороговой и иной автоматической обработкой изображений с помощью библиотечных функций их необходимо (в подавляющем большинстве случаев) конвертировать в градации серого.

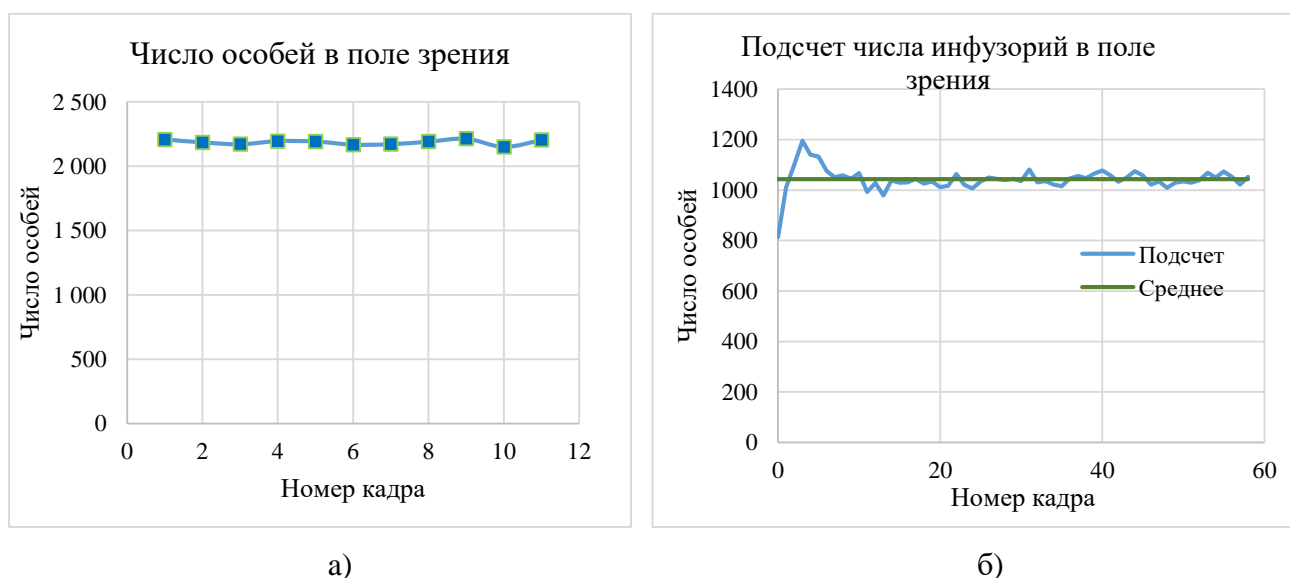
В цветовой модели YUV компонента Y отвечает за яркость пикселя, это взвешенная сумма компонентов RGB. Компоненты U и V соответствуют разностям яркостей синего и красного каналов с усредненной яркостью Y. За счет особенностей строения (колбочки и палочки) человеческий глаз гораздо лучше отличает яркость, нежели оттенок цвета. Кроме того, в этом формате изображение более компактно – оно требует всего лишь три байта на четыре пикселя.

В то же время, с позиций машинного зрения такое преобразование не влияет на результаты работы программы распознавания отдельных объектов и сопоставимо с прочтением изображения в оттенках серого. Поэтому полезность такого преобразования, хотя его рекомендуют в некоторых руководствах по OpenCV, представляется весьма ограниченной и мы ее не подтверждаем.

Вообще, все преобразования, направленные на увеличение контрастности, подбор яркости, пороговую обработку изображения и переход к

черно-белому полотну имеют весьма ограниченную применимость и эффективность. Фактически, наиболее действенной оказалась библиотечная функция вычитания фона.

Эмпирически мы установили, что удаление фона начинает хорошо работать при числе кадров больше 5 (естественно – чем больше, тем лучше). На рисунке 5 показана зависимость числа автоматически подсчитанных инфузорий по мере увеличения номера кадра (на самом деле роль играет не сама нумерация, а количество усреднений фона, вычитаемого из изображения).



а)

б)

Рис. 5. Зависимость результатов подсчета клеток от номера кадра; применяется процедура автоматического (программного) вычитания фона. Слева а) для серии снимков, аналогичной рис.4. Справа б) обработка видеоролика на 60 кадров.

Fig. 5. Dependence of cell counting results on frame number; automatic (software) background subtraction procedure is applied. Left a) for a series of images similar to Fig. 4. Right b) video processing for 60 frames.

Надо отметить, что кажущаяся «гладкость» получаемых после пяти кадров подсчетов не имеет никакого отношения к их истинности. На самом деле программа всюду дает сильно завышенный (примерно двукратно) результат подсчета, но всюду одинаково завышенный. Поэтому случайный разброс в 2,5%, который виден на рис. 5 оказывается совершенно незначим по сравнению с систематической ошибкой, вызванной отсутствием калибровки.

О распределении фотографируемых объектов по размерам.

Прийти к «условно правильному» подсчету живых микроорганизмов удастся, введя дискриминацию объектов по размеру. Если принимать к подсчету только относительно крупные blobs (от английского blob - Binary Large Object – двоичный большой объект), содержащие больше, чем $7 \times 7 = 49$ пикселей, то результат в пределах нескольких процентов окажется близким к получаемому трехкратной итерацией по размытию. Напомним, что в

основополагающих работах [4], [6] подсчету и анализу подвергались только blobs размером свыше 1000 пикселей.

На самом деле ситуация с распределением идентифицируемых контуров по размеру несколько сложнее. На рисунке 6 представлена «каноническая» фотография *Tetrahymena Pyriformis*. Как следует из названия (*Pyriformis* на латыни это «грушевидная») инфузория имеет грушевидную форму, которая неплохо описывается эллипсом.



Рис. 6. На фотографии из Википедии представлена известная форма инфузории *Tr*. Зеленый контур представляет собой правильный эллипс с соотношением полуосей 1,8 : 1.

Fig. 6. The photograph from Wikipedia shows a familiar form of ciliate *Tr*. The green outline is a regular ellipse with a semi-axes ratio of 1.8:1.

Исходя из соотношения освещенностей тела инфузории в центре и на периферии, можно прийти к выводу, что инфузория представляет собой скорее «плоскую лепёшку», чем эллипсоид вращения. На рисунке 7 представлен трехосный эллипсоид с соотношениями осей 5 : 2 : 1 и его аксонометрические проекции. Дальнейший численный анализ показал, что такое соотношение размеров в значительной степени адекватно наблюдаемому в эксперименте распределению площадей.

Сама по себе задача исследования распределения площади «тени эллипсоида» или наблюдаемого значения площади его проекции на выбранную плоскость наблюдения при случайной ориентации осей в пространстве, хотя и относится к элементарной математике, решение ее содержит нетривиальные выкладки.

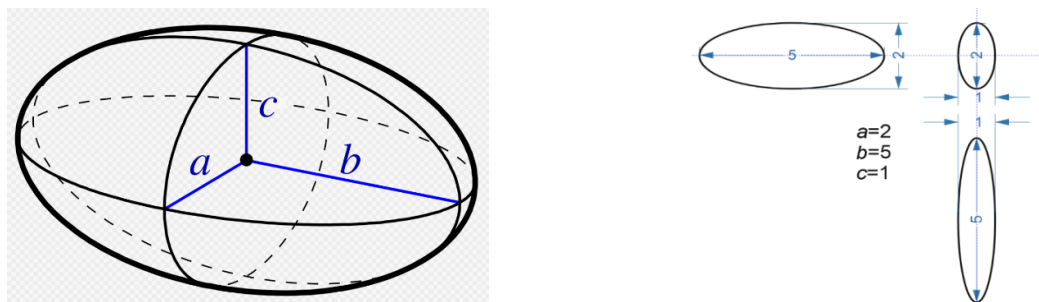


Рис. 7. Слева представлен трехосный эллипсоид, справа – его аксонометрические проекции. Соотношение осей 5 : 2 : 1 близко к наблюдаемому в эксперименте.

Fig. 7. A triaxial ellipsoid is shown on the left, and its axonometric projections are on the right. The axial ratio of 5:2:1 is close to that observed experimentally.

Учитывая то, что площадь эллипса (или отбрасываемой эллипсоидом тени) дается произведением его полуосей.

$$S = \pi \cdot ab$$

Несложно убедиться, что максимальная отбрасываемая тень для эллипсоида с размерами рис. 11 составит $10 \cdot \pi/4$, тогда как минимальное значение будет всего лишь $2 \cdot \pi/4$, т.е. разница пятикратная.

Важной особенностью распределения по наблюдаемым размерам оказывается то, что в отличие от привычных распределений, например, Гауссового, в случае свободно вращающегося эллипсоида максимум частоты появления будет иметь место не вблизи среднего значения, а напротив, на краях, рисунок 8.

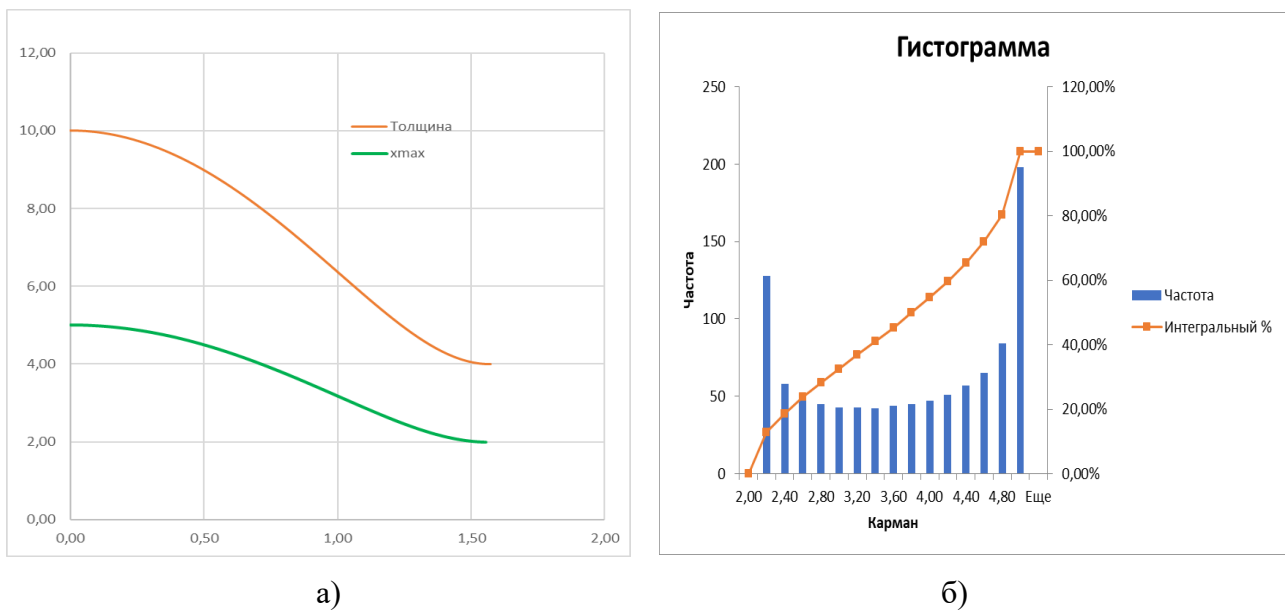


Рис. 8. На графиках а) представлена зависимость ширины (оранжевый) и полуширины (зеленый) проекции эллипса с полуосями $a = 5$; $b = 2$ в зависимости от угла наклона главной оси в диапазоне $[0; \frac{\pi}{2}]$; б) приведена гистограмма частот появления ширины проекции.

Fig. 8. Plots a) on the left show the dependence of the width (orange) and half-width (green) of the projection of the ellipse with semi-axes $a = 5$; $b = 2$ depending on the angle of inclination of the main axis in the range $[0; \pi/2]$. Right б) shows a histogram of the frequencies of appearance of the projection width.

Выбранный для рисунка 8 диапазон соответствует движению «купола» эллипса в первом квадранте координатной системы. Очевидно, что движение в остальных трех квадрантах дает точно такие же зависимости с точностью до операций симметрии. Гистограмма справа показывает частотное распределение проекций. Видно, что максимумы вероятности приходятся на максимальное и минимальное значение проекций, тогда как среднее значение наименее вероятно.

Если рассмотреть, как именно распределены по размерам (по величине площади) объекты, определяемые с помощью алгоритмов Open CV, можно

убедиться, что наблюдается логнормальное распределение. Этот факт является скорее ожидаемым, чем неожиданным. Ещё в сороковых годах прошлого века А.Н. Колмогоров [21] обосновал универсальность именно этого распределения.

В своей работе Колмогоров ссылался на работу известного геолога Н. К. Разумовского [22, 23], где указано много случаев, в которых логарифмы размеров частиц (золотин в золотоносных россыпях, частиц горных пород при их дроблении и т. п.) подчиняются приближенно гауссовскому закону распределения. Задачей работы А.Н. Колмогорова [21] было указать довольно общую схему случайного процесса последовательного дробления частиц, для которой в пределе (при неограниченном продолжении дробления) гауссовский закон распределения для логарифмов размеров частиц может быть установлен теоретически. Возможно, что аналогичные соображения помогут объяснить и применимость гауссовского распределения к логарифмам содержания минералов в отдельных пробах (этому вопросу посвящена в основном цитированная Колмогоровым заметка Н.К. Разумовского).

Применительно к задачам подсчета инфузорий важно отметить, что анализ логнормального распределения дает «истинную» величину средней площади наблюдаемых объектов. Фактически из-за наличия загрязнений, пузырьков воздуха, слипшихся останков инфузорий, в автоматический подсчет включаются как объекты в десяток раз меньшие «правильного» размера, так и ассоциаты, превышающие мыслимую величину инфузории на два порядка.

Если в обычной статистике принято учитывать выбросы, не превышающие 3σ (три ширины гауссового распределения), то применительно к размерам инфузорий целесообразно ограничиться величиной 1σ . Так определяемое по данным рисунка 8 среднее значение площади составляет около 10 (квадратных пикселей), что примерно соответствует полуосям эллипсоида 2 и 5 пикселей, то величина σ (для логарифмического масштаба) составляет около 0,37 единиц (логарифмических). Тем самым значимые величины площади должны приниматься в расчёт в диапазоне значений от примерно 5 (минимальная проекция) до 25 (максимальная проекция). Эти ограничения хорошо согласуются со значениями, получаемыми из геометрического анализа на рисунках 9а и 9б.

Обычно в математической статистике полагают, что отклонение за пределы 3σ свидетельствует о невозможности (или недостоверности) полученного измерения. Применительно к размерам тетрахимен мы эмпирически убедились в том, что основная масса живых особей имеет разброс по площади в пределах $0,9 - 1,0 \sigma$. В то же время, искусственная дискриминация по размеру сильно влияет на результат подсчета.

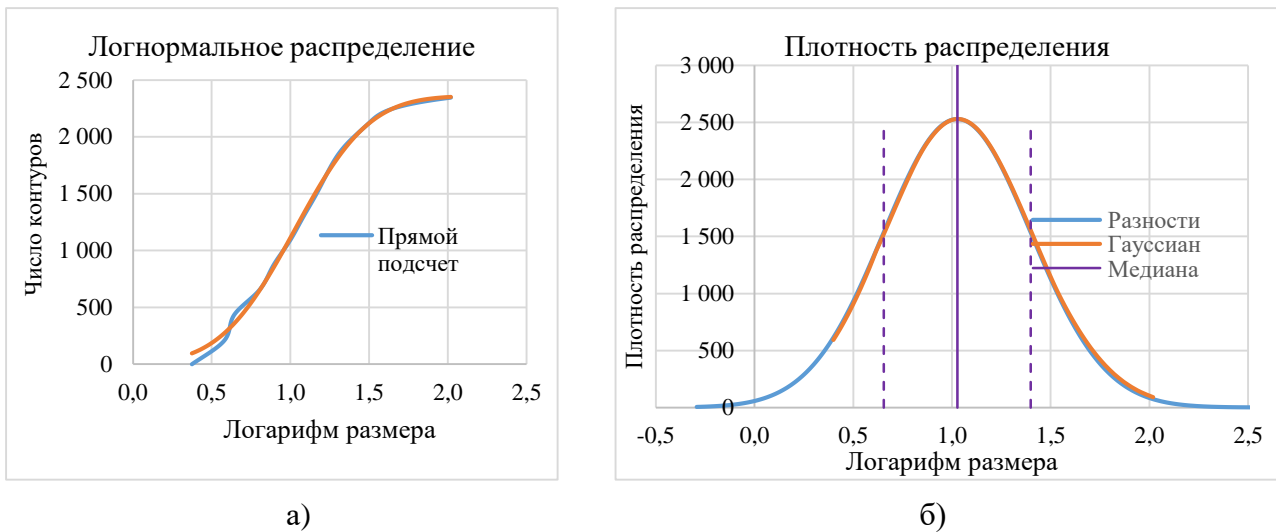


Рис. 9. Логнормальное распределение экспериментально полученной площади объектов, детектируемых программой. Слева (а) интегральное распределение, справа (б) плотность вероятности.

Fig. 9. Log-normal distribution of experimentally obtained area of objects detected by the program. Left (a) integral distribution, right (b) probability density.

На рисунке 10 показано, что между автоматически подсчитанными количествами движущихся объектов (инфузорий) независимо от алгоритма дискриминации наблюдается очень точная пропорциональная зависимость. Отсюда следует, что для практической оценки качества водной среды конкретные значения максимального и минимального порогов величины площади наблюдаемого объекта принципиального влияния не имеют.

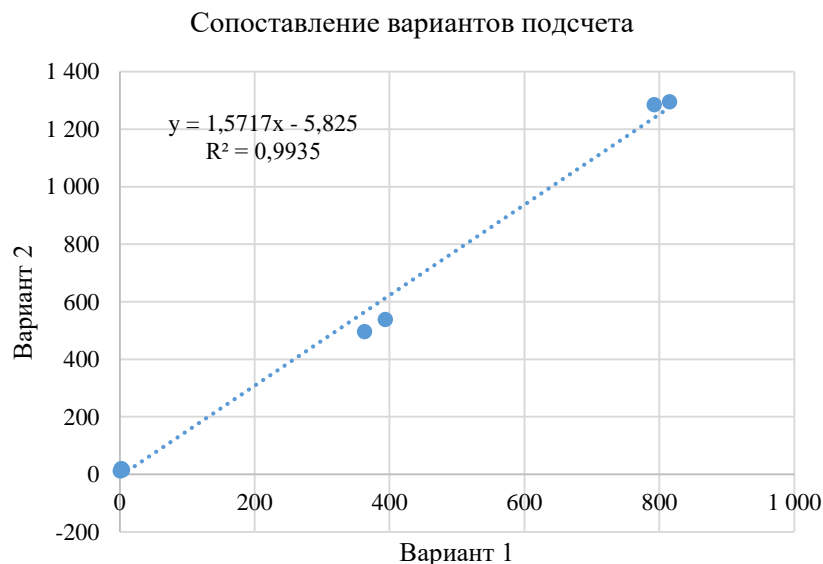


Рис. 10. Сопоставление результатов подсчета числа инфузорий, полученных двумя независимыми программными алгоритмами.

Fig. 10. Comparison of the results of counting the number of ciliates obtained by two independent software algorithms.

Таким образом, на примере реального изображения живой популяции инфузорий *Tetrahymena pyriformis* показаны этапы компьютерных автоматических преобразований для последующего машинного подсчета клеток. Применение системы фотофиксации клеток в микроаквариумах и программы Paracount_7 для подсчета живых клеток позволяет существенно упростить процесс биотестирования и повысить его точность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время доступно довольно много программ для анализа микроскопических изображений и подсчета клеток, в том числе и слипшихся, поставляемых как на коммерческой основе, так и бесплатных. Среди продаваемых программ наиболее известны такие как METAMORPH (Молекулярные устройства, Даунингтаун, Пенсильвания, США), BioQuant (Image Analysis Corporation, Нэшвилл, TN, США), Image-Pro (медиа-кибернетика, Bethesda, MD, США) и система Cellscreeener (Innovatis AG, Билефельд, Германия). В России нашёл применение комплекс «Биолат 3», позволяющий анализировать за одну серию 20 лунок с контролем и пробами.

В сегменте свободно доступного (бесплатного) программного обеспечения наибольшую известность получил пакет ImageJ (Национальный институт здравоохранения США) к которому также разработаны многочисленные плагины [20](Gallagher, 2008) или настраиваемые макросы [24, 25] (Ganias et al., 2010; Cai et al., 2011). Многочисленные работы посвящены развитию этого или аналогичного программного обеспечения для автоматического подсчета клеток [26, 27, 28].

Настоящая работа является еще одним «кирпичиком» этого строящегося здания компьютерной обработки данных биотестирования. Основным достоинством описываемой разработки (программа Paracount_7) мы видим применение функции вычитания фона, предшествующее процедурам контрастирования, пороговой обработки и подсчета контуров. Насколько нам известно, применительно к автоматическому подсчету клеток такой подход применен впервые, по крайней мере его нет ни в одной из процитированных работ. Этот подход не только улучшает работу программы применительно к «мутным» снимкам с многочисленными мелкими объектами, но и открывает возможность оценки подвижности инфузорий, что немаловажно для оценки качества объектов природной среды с помощью биотестирования.

Также следует отметить, что применительно к каждому набору задач и, тем более, к каждому набору используемой в эксперименте аппаратуры требуется индивидуальный подход в части подбора настроечных параметров. Мы создали свою подборку программного обеспечения, обладающую удобным и лаконичным интерфейсом, позволяющим решать все задачи подсчета инфузорий *Tr* (и не только *Tetrahymena pyriformis*) на снимках, получаемых с помощью описанной в экспериментальной части аппаратуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Скурлатов, Ю. И., Дука, Г. Г., & Эрнестова, Л. С. (1983). Процессы токсикации и механизмы самоочищения природной воды в условиях антропогенных воздействий. *Изв. АН МССР «Серия «Биологические и химические науки», (5), 3–20.*
2. Леонова, И. Б., & Метленкин, Д. А. (2016). Биотестирование в оценке качества бутилированной питьевой воды. *Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения, (5), 43–48.*
3. Dell, H. A. (1954). Stages in the development of an arrested scan type microscopic particle counter. *British Journal of Applied Physics, 5(S3), S156–S161.* <https://doi.org/10.1088/0508-3443/5/S3/349>.
4. Lojk, J., Čibej, U., Karlaš, D., Šajn, L., & Pavlin, M. (2015). Comparison of two automatic cell-counting solutions for fluorescent microscopic images. *Journal of microscopy, 260(1), 107–116.* <https://doi.org/10.1111/jmi.12272>.
5. Peer, P., & Corzo, L. G. (2007). Local Pixel Value Collection Algorithm for Spot Segmentation in Two-Dimensional Gel Electrophoresis Research. *International Journal of Genomics, 2007(1), 089596.* <https://doi.org/10.1155/2007/89596>.
6. Kurnia, K. A., Sampurna, B. P., Audira, G., Juniardi, S., Vasquez, R. D., Roldan, M. J. M., ... & Hsiao, C. D. (2022). Performance Comparison of Five Methods for Tetrahymena Number Counting on the ImageJ Platform: Assessing the Built-in Tool and Machine-Learning-Based Extension. *International Journal of Molecular Sciences, 23(11), 6009.* <https://doi.org/10.3390/ijms23116009>.
7. Чеснокова, С. М., & Чугай, Н. В. (2008). Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 2: Методы биотестирования.
8. Черемных, Е. Г., & Воронина, Л. П. (2007). Автоматизация биотестирования почв на основе обработки изображения. *Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение, (3), 47–50.*
9. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.2-98; ПНД ФТ 14.1:2:3:4.3-99; ПНД ФТ 14.1:2:3:4.4-99
10. Кузьмич В.Н, Соколова С.А., Крайнюкова А.Н. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2002.
11. Зурочка, А. В., Хайдуков, С. В., Кудрявцев, И. В., & Черешнев, В. А. (2018). Проточная цитометрия в биомедицинских исследованиях. *Екатеринбург: РИО УрО РАН.*
12. Bergquist, P. L., Hardiman, E. M., Ferrari, V. C., & Winsley, T. (2009). Applications of flow cytometry in environmental microbiology and biotechnology. *Extremophiles, 13(3), 389–401.* <https://doi.org/10.1007/s00792-009-0236-4>.
13. Valeur, B., & Brochon, J. C. (Eds.). (2012). *New trends in fluorescence spectroscopy: applications to chemical and life sciences (Vol. 1).* Springer Science & Business Media.
14. Korobchevskaya, K., Lagerholm, B. C., Colin-York, H., & Fritzsche, M. (2017, July). Exploring the potential of airyscan microscopy for live cell imaging. *In Photonics (Vol. 4, No. 3, p. 41).* MDPI. <https://doi.org/10.3390/photonics4030041>.
15. Hogg, W. R., & Coulter, W. H. (1971). *U.S. Patent No. 3,557,352.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Zhang, W., Hu, Y., Choi, G., Liang, S., Liu, M., & Guan, W. (2019). Microfluidic multiple cross-correlated Coulter counter for improved particle size analysis. *Sensors and actuators B: Chemical, 296, 126615.* <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.092>.
17. Grishagin, I. V. (2015). Automatic cell counting with ImageJ. *Analytical biochemistry, 473, 63–65.* <https://doi.org/10.1016/j.ab.2014.12.007>.

18. Collins, T. J. (2007). ImageJ for microscopy. *Biotechniques*, 43(sup1), S25-S30. <https://doi.org/10.2144/000112517>.
19. Farhan, A., Kurnia, K. A., Saputra, F., Chen, K. H. C., Huang, J. C., Roldan, M. J. M., ... & Hsiao, C. D. (2021). An opencv-based approach for automated cardiac rhythm measurement in zebrafish from video datasets. *Biomolecules*, 11(10), 1476. <https://doi.org/10.3390/biom11101476>.
20. Gallagher, S. R. (2014). Digital image processing and analysis with ImageJ. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, 9(1), A-3C. <https://doi.org/10.1002/9780470089941.eta03cs03>.
21. Колмогоров А. Н. Доклады Академии Наук СССР (1941) 31, 99 – 101.
22. Разумовский Н. К. Характер распределения содержания металлов в рудных месторождениях. Доклады Академии Наук СССР (1940) 28(9), 815–817.
23. Разумовский Н. К. (1948). Логарифмически-нормальный закон распределения вещества и его свойства. *Записки Ленинградского ордена Ленина Горного института. XX*, 105–107.
24. Ganas, K., Rakka, M., Vavalidis, T., & Nunes, C. (2010). Measuring batch fecundity using automated particle counting. *Fisheries Research*, 106(3), 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2010.09.016>.
25. Cai, Z., Chattopadhyay, N., Liu, W. J., Chan, C., Pignol, J.-P., & Reilly, R. M. (2011). Optimized digital counting colonies of clonogenic assays using ImageJ software and customized macros: Comparison with manual counting. *International Journal of Radiation Biology*, 87(11), 1135–1146. <https://doi.org/10.3109/09553002.2011.622033>.
26. Mussadiq, Z., Laszlo, B., Helyes, L., & Gyuricza, C. (2015). Evaluation and comparison of open source program solutions for automatic seed counting on digital images. *Computers and Electronics in Agriculture*, 117, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2015.08.010>.
27. Nichele, L., Persichetti, V., Lucidi, M., & Cincotti, G. (2020). Quantitative evaluation of ImageJ thresholding algorithms for microbial cell counting. *Osa Continuum*, 3(6), 1417-1427. <https://doi.org/10.1364/OSAC.393971>.
28. Danev, A., Yaneva, T., Bosakova-Ardenska, A., Gabrova, R., & Angelov, A. (2021). Software development for objective automatic counting of lactic acid bacterial colonies grown in MRS agar.

References:

1. Skurlatov, Yu. I., Duka, G. G., & Ernestova, L. S. (1983). Toxication processes and self-purification mechanisms of natural water under anthropogenic influences. *Izvestiya AN MSSR Series "Biological and chemical sciences"*, (5), 3–20.
2. Leonova, I. B., & Metlenkin, D. A. (2016). Bioassays in assessing the quality of bottled drinking water. *Modern science: current problems and solutions*. (5), 43–48.
3. Dell, H. A. (1954). Stages in the development of an arrested scan type microscopic particle counter. *British Journal of Applied Physics*, 5(S3), S156–S161. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/5/S3/349>.
4. Lojk, J., Čibej, U., Karlaš, D., Šajn, L., & Pavlin, M. (2015). Comparison of two automatic cell-counting solutions for fluorescent microscopic images. *Journal of microscopy*, 260(1), 107-116. <https://doi.org/10.1111/jmi.12272>.
5. Peer, P., & Corzo, L. G. (2007). Local Pixel Value Collection Algorithm for Spot Segmentation in Two-Dimensional Gel Electrophoresis Research. *International Journal of Genomics*, 2007(1), 089596. <https://doi.org/10.1155/2007/89596>
6. Kurnia, K. A., Sampurna, B. P., Audira, G., Juniardi, S., Vasquez, R. D., Roldan, M. J. M., ... & Hsiao, C. D. (2022). Performance Comparison of Five Methods for Tetrahymena Number Counting on the ImageJ Platform: Assessing the Built-in Tool and Machine-Learning-Based Extension. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(11), 6009. <https://doi.org/10.3390/ijms23116009>.

7. Chesnokova, S. M., & Chugay, N. V. (2008). Biological methods for assessing the quality of environmental objects: a tutorial: in 2 parts. Part 2: Biotesting methods.
8. Cheremnykh, E.G., & Voronina, L.P. Automation of soil biotesting based on image processing. *Moscow Univ. Soil Sci. Bull.* 62, 159–162 (2007).
<https://doi.org/10.3103/S0147687407030088>.
9. PND FT 14.1:2:3:4.2-98 Methodology for determining water toxicity based on mortality and changes in fertility of daphnia.
10. Kuzmich V.N., Sokolova S.A., & Kraynyukova A.N. Guidelines for Determining the Toxicity of Water, Bottom Sediments, Pollutants, and Drilling Fluids by Biotesting. Moscow: REFIA, NIA-Priroda, 2002.
11. Zurochka, A. V., Khaidukov, S. V., Kudryavtsev, I. V., & Chereshev, V. A. (2018). Flow cytometry in biomedical research. Ekaterinburg: RIO UrO RAS.
12. Bergquist, P. L., Hardiman, E. M., Ferrari, B. C., & Winsley, T. (2009). Applications of flow cytometry in environmental microbiology and biotechnology. *Extremophiles*, 13(3), 389–401.
<https://doi.org/10.1007/s00792-009-0236-4>.
13. Valeur, B., & Brochon, J. C. (Eds.). (2012). New trends in fluorescence spectroscopy: applications to chemical and life sciences (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
14. Korobchevskaya, K., Lagerholm, B. C., Colin-York, H., & Fritzsche, M. (2017, July). Exploring the potential of airyscan microscopy for live cell imaging. *In Photonics* 4(3), 41. MDPI. <https://doi.org/10.3390/photonics4030041>.
15. Hogg, W. R., & Coulter, W. H. (1971). *U.S. Patent No. 3,557,352*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Zhang, W., Hu, Y., Choi, G., Liang, S., Liu, M., & Guan, W. (2019). Microfluidic multiple cross-correlated Coulter counter for improved particle size analysis. *Sensors and actuators B: Chemical*, 296, 126615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.092>.
17. Grishagin, I. V. (2015). Automatic cell counting with ImageJ. *Analytical biochemistry*, 473, 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2014.12.007>.
18. Collins, T. J. (2007). ImageJ for microscopy. *Biotechniques*, 43(sup1), S25–S30.
<https://doi.org/10.2144/000112517>.
19. Farhan, A., Kurnia, K. A., Saputra, F., Chen, K. H. C., Huang, J. C., Roldan, M. J. M., ... & Hsiao, C. D. (2021). An opencv-based approach for automated cardiac rhythm measurement in zebrafish from video datasets. *Biomolecules*, 11(10), 1476.
<https://doi.org/10.3390/biom11101476>.
20. Gallagher, S. R. (2014). Digital image processing and analysis with ImageJ. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, 9(1), A-3C.
<https://doi.org/10.1002/9780470089941.eta03cs03>.
21. Kolmogorov A. N. (1941). *Soviet Mathematics*. 31, 99–101.
22. Razumovsky N. K. (1940). The nature of distribution of metal content in ore deposits. *Soviet Mathematics*. 28(9), 815–817.
23. Razumovsky N. K. (1948). Logarithmic-normal distribution law of matter and its properties. *Notes of the Leningrad Order of Lenin Mining Institute*. XX, 105–107.
24. Ganiyas, K., Rakka, M., Vavalidis, T., & Nunes, C. (2010). Measuring batch fecundity using automated particle counting. *Fisheries Research*, 106(3), 570–574.
<https://doi.org/10.1016/j.fishres.2010.09.016>.
25. Cai, Z., Chattopadhyay, N., Liu, W. J., Chan, C., Pignol, J.-P., & Reilly, R. M. (2011). Optimized digital counting colonies of clonogenic assays using ImageJ software and customized macros: Comparison with manual counting. *International Journal of Radiation Biology*, 87(11), 1135–1146. <https://doi.org/10.3109/09553002.2011.622033>.
26. Mussadiq, Z., Laszlo, B., Helyes, L., & Gyuricza, C. (2015). Evaluation and comparison of open source program solutions for automatic seed counting on digital images. *Computers and Electronics in Agriculture*, 117, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2015.08.010>.

27. Nichele, L., Persichetti, V., Lucidi, M., & Cincotti, G. (2020). Quantitative evaluation of ImageJ thresholding algorithms for microbial cell counting. *Osa Continuum*, 3(6), 1417–1427. <https://doi.org/10.1364/OSAC.393971>.
28. Danev, A., Yaneva, T., Bosakova-Ardenska, A., Gabrova, R., & Angelov, A. (2021). Software development for objective automatic counting of lactic acid bacterial colonies grown in MRS agar.



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 620.179.118

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26102

**Наношероховатость и микрошероховатость имплантатов:
аспекты химической и биологической безопасности*****Е. Л. Бурьянская*^{1,2}, *О. В. Градов*³✉, *М. А. Градова*³, *И. А. Маклакова*³**¹Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Москва, Россия²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия, e-mail: o.v.gradov@gmail.com

Поступила в редакцию: 16.12.2025 г.; после доработки: 23.02.2026 г.; принята в печать: 03.03.2026 г.

Аннотация – В обзоре впервые рассмотрены параметры нано- и микрошероховатости поверхности имплантируемых материалов, конструкций и устройств с точки зрения химической безопасности. Обсуждаются проблемы, возникающие при использовании материалов, химически опасных для организма (например, цитотоксичных, генотоксичных, аллергенных, тератогенных, мутагенных), и легко эродируемых текстур имплантируемых материалов с высокой шероховатостью. Указывается на риск включения элементов имплантируемых материалов в реакционно-диффузионные схемы гистогенеза / морфогенеза регенерируемой ткани или органа. Дается представление о различии цитозлектрохимического отклика на металлические и полупроводниковые структуры имплантата. Приводятся сведения о нарушениях в процессе гистогенеза и регенерации при использовании неоптимальных технологий и протоколов обработки поверхности имплантатов, таких, в частности, как пескоструйная, абразивная обработка и некоторые типы травления (в том числе, плазменное травление). Кратко излагаются биомиметические методы повышения биосовместимости имплантатов. Особое внимание уделяется оптимизации шероховатости поверхности имплантата. Это включает как классические параметры (R_a , R_q , R_z , R_t , R_{sk}), так и текстурные характеристики (S_m). Также изучается влияние состава имплантата, в частности, использование биогенных и биоподобных покрытий.

Ключевые слова: микрошероховатость; наношероховатость; биосовместимость; АСМ; ПВДФ; бионические критерии подобию; порометрия.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 620.179.118

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26102

**Nanoroughness and Microroughness of the Implant Materials from
the Standpoint of Chemical and Biological Safety*****Evgeniya L. Buryanskaya*^{1,2}, *Oleg V. Gradov*³✉, *Margarita A. Gradova*³, and**

Received: December 16, 2025; Revised: February 23, 2026; Accepted: March 3, 2026

Abstract – This review paper is the first to consider parameters of micro / nanoroughness in the implant materials, implantable structures, and devices within the framework of chemical safety. It addresses not only avoiding chemically hazardous materials (cytotoxic, genotoxic, allergenic, teratogenic, mutagenic ones, etc.) but also easily erodible textures of the implantable materials with high roughness. The risk of incorporating elements from these materials into reaction-diffusion schemes during histogenesis / morphogenesis of regenerated tissues or organs is highlighted. The known results on the influence of the surface nanoroughness and microroughness on the expression of critically important proteins, transmembrane heterodimer receptors interacting with extracellular matrix and transmitting intercellular signals, thus ensuring cell signaling connectivity within regenerating tissues are considered. A distinction between cytoelectrochemical responses of the cells to metallic and semiconductor implantable structures is provided. Information about the risks associated with non-optimal technologies and protocols for the implant surface processing, such as sandblasting, abrasive treatment, and certain types of etching (including plasma etching) is given. Biomimetic approaches to achieving biocompatibility at both the roughness level (conventional parameters, such as R_a , R_q , R_z , R_t , R_{sk} , texture parameter S_m , etc.) and at the chemical level (via bioinspired coatings) are annotated.

Keywords: microroughness; nanoroughness; biocompatibility; AFM; PVDF; biomimetic similarity criteria; porometry.

ВВЕДЕНИЕ

С 1970–1980-х гг. ученые уделяют особое внимание структурированности биосовместимых материалов для имплантации [1–4]. Этот интерес сохраняется и сегодня [5–7].

Поскольку в те годы основные работы в этой области были сосредоточены на металлических имплантатах (от нержавеющей стали до тантала и ниобия), характеризовались, преимущественно, шероховатость и целенаправленно формируемые структуры на поверхности металлов. В 1990-е гг. эти данные неоднократно обобщались и анализировались [8–10], в результате чего представления о микрошероховатости были распространены также и на стеклянные, керамические и иные имплантаты.

Критическая важность микрошероховатости пористых биоактивных стекол для их биологической функции в составе имплантатов была окончательно доказана в работах по остеоимплантации в начале 2000-х гг., когда были продемонстрированы феномены и механизмы отклика остеобластов на шероховатость поверхности [11, 12]. В настоящее время тесты на биосовместимость стеклянных материалов для создания имплантатов, как правило, дополняются измерениями их микрошероховатости [13]. Для большинства материалов, используемых в биомедицине, доказана критическая роль наноструктуры и микроструктуры поверхности в управлении не только

ростом и пролиферацией клеток, но также и дифференциацией клеток и морфогенезом тканей, что особо важно в целях регенеративной медицины [14]. На имплантируемых металлах (в частности, на титане) доказано, что сверхвысокая шероховатость обеспечивает качественно отличный эффект относительно обычной плотной поверхности титанового покрытия [15]. Распластывание любых типов клеток эффективно при определенной микрошероховатости поверхности и не может осуществляться на абсолютно «метрологически гладкой» поверхности, в силу наличия у клеток псевдоподий¹, которые цепляются за такие микронеоднородности поверхности при распаивании и распределении по поверхности в процессе гистогенеза.

Важность микроструктурного подхода легче всего продемонстрировать на примере кости и адекватных биоматериалов для ее замещения, для которых доказан на десятках примеров вклад микро топографии в остеорегенерацию [16] и остеоинтеграцию [17, 18]. Как и ранее по тексту, можно начать иллюстрацию этого принципа на примере металлических поверхностей. Так, хорошо известно воздействие микрошероховатости (которая коррелирует с гидрофобностью в силу различия поверхностных состояний Венцеля и Касси²) на поведение человеческих остеобластов на поверхности металла [19–22]. Известно, что микро топография и нанотопография поверхности (в суперпозиции поверхностных и субповерхностных структур разного масштаба) регулируют не только форму клетки, но и ее биохимию и профили экспрессии в ходе ее специализации и дифференциации, ведущей к функциональному встраиванию в состав регенерируемой ткани. Например, в случае сплавов титан-алюминий-ванадий, суперпозиция нано- и микрошероховатости поверхности приводит к существенному изменению профилей экспрессии интегринов в остеобластах [23]. Различная микро топография поверхности способна запускать разные гистогенетические и морфогенетические процессы в механике развития (англ. - developmental mechanics; нем. Entwicklungsmechanik) регенерируемой ткани, реализуя отбор клеточных популяций по критериям геометрической / топографической совместимости с поверхностью. То есть, процессы с участием различных форм поверхностной микро топографии могут быть специфичными по отношению к отдельным типам клеток, предопределяя их развитие из стволовых клеток-предшественников или отбор (подавляя одни типы клеток и индуцируя другие). Так, в работе [24] микро топография титанового имплантата подавляла дифференциацию остеобластов, но усиливала дифференциацию хондробластов из клеток, выделенных из периоста.

¹ Выросты клетки нитевидной формы, известных как филоподии, и ламеллярной формы, известных как ламеллоподии, возникающих за счёт перестроек актинового цитоскелета клетки и полимеризации актиновых структур в микрофиламентах, в ходе полимеризации / роста обеспечивающих растяжение мембраны клетки и формирование выростов, протрузий.

² Состояния Венцеля и Касси описывают поведение капель на шероховатых микротекстурированных поверхностях, отличаясь характером контакта жидкости с поверхностью. В состоянии Венцеля капля полностью смачивает все неровности поверхности, заполняя все поры и углубления. В состоянии Касси капля остается на верхних выступах, а между ней и поверхностью остаются изолированные воздушные полости.

Данный подход работает не только в лабораторном эксперименте *in vitro*, но и *in vivo / in situ*, причем при выходе на уровень нанощероховатости, принимая во внимание еще специфически действующие размерные эффекты, мы сталкиваемся с качественно отличным набором биологических феноменов и путей регуляции биологических систем и процессов. Форма управления биофизическими эффектами посредством «модуляции» профиля поверхности, внедрения неоднородностей / шероховатостей разного масштаба является верной на всей линейке нано- и микрошероховатостей – от единиц нанометров до десятков микрон, позволяя селективно регулировать процессы дифференциации или специализации и пролиферации клеток на твердых подложках [25, 26].

Однако, при выходе за грань металлофизики и физики поверхности твердого тела, оставляя те же остеообласты в качестве объекта исследования, мы сталкиваемся с гетерогенной выборкой цитологических и гистологических феноменов, выходящей за рамки метрологии шероховатостей. Так, например, начинают играть существенную роль эффекты адгезии клеток к полимерам, сказывающиеся начиная с наноструктурной (или ультраструктурной, в терминах цитофизиологии) организации на интерфейсах клетка-поверхность. Например, экзотические формы распластывания остеобластов, элонгации и выравнивания на наноструктурированной поверхности фиксируют в исследовании на рифленной поверхности полистирола, текстурированного с использованием методики Ленгмюра-Блоджетт [27] (которая, как известно, позволяет работать с системами типа мономолекулярных пленок в ходе осаждения наночастиц на таких пленках). В случае интеграции представлений физики полимеров / композитных полимерных материалов с представлениями о механике и шероховатости, свойственной металлическим имплантатам, получают достаточно экзотические структуры с крайне интересными для фабрикация имплантатов и скаффолдов³ свойствами (типа известного эффекта памяти формы). Так, например, было показано, что изменения микрошероховатости поверхности за счет полимерных сетей с памятью формы усиливает дифференциацию остеобластов [28].

Отметим, что, если говорить об остеообластах, то они неоднократно исследованы не только на микрошероховатых, но также и на нанощероховатых поверхностях, в том числе в сопоставлении биологических эффектов для разных масштабов шероховатостей [29, 30], причем не только на поверхности чистых металлов (таких, как титан), но и на их окисных пленках (TiO_2 [31]), обладающих полупроводниковыми свойствами. Поэтому, теоретически, можно одновременно управлять микроструктурными / наноструктурными и зарядовыми электрическими свойствами поверхности, в том числе, манипулируя истоками и стоками заряда, управляющими гальванотаксисом клеток, при реконфигурировании топографических особенностей поверхности (по которой данные клетки распластываются), обладающих различными

³ Скаффолд — трёхмерная структура из биосовместимых материалов (как правило, полимеров), которая служит каркасом для роста клеток и тканей; клеточные матрицы для регенеративной медицины.

электрофизическими свойствами, в том числе, возникающими при обработке поверхности или развитии клеток или тканей на ней (например, окисление, приводящее к созданию полупроводниковых поверхностей, и восстановление металла при электрохимических реакциях). Таким образом, помимо собственно топографии поверхности, ключевую роль в процессе взаимодействия с клетками играет суперпозиция различных свойств поверхности [32] на разных уровнях организации, начиная с ультраструктурного (от ангстрем до нанометров и десятков-сотен нанометров) и заканчивая микронными и декамикронными / мезоскопическими (от единиц до десятков, а иногда и сотен микрон).

Надо отметить, что на предмет воздействия микротопографии или нанотопографии поверхности на адгезию к ней изучались не только типичные клетки костной ткани, но и их предшественники / прогениторы⁴ (например, стромальные клетки костного мозга [33] либо мезенхимальные стволовые клетки, дифференцирующиеся в остеобласты [34, 35]), и стволовые клетки, не относящиеся напрямую к остеогенезу [36]. Хорошо изучены эффекты воздействия топографии поверхности имплантатов различного состава на клетки самого различного уровня организации: от макрофагов (чья активация нарушалась в результате изменений топографии и смачиваемости поверхности [37]) до клеток крови (так, известно действие щелочной обработки микрошероховатой поверхности металлов на адгезию макрофагов или моноцитов и активацию тромбоцитов и образование сгустка крови [38]) и нервных клеток [39].

Для разных клеток и тканей критерии оптимума микрошероховатости могут быть различными. В случае нервных клеток, например, действует также «эффект острия», который приводит к специфическому распределению полей напряженности профилей поверхности и созданию областей максимальной напряженности поля, особо активно действующих на нейрональные и иные электроактивируемые клетки. Для остеобластов также важны электрические свойства профиля поверхности, так как кость, как известно, производит пьезоэлектричество при приложенном механическом напряжении, образуя электрические диполи, которые стимулируют развитие остеобластов (которые, в силу этого откладывают кальций и другие минеральные компоненты в части кости, которая подвергается механическому воздействию). Этим активно пользуются материаловеды при создании ферроэлектрических / пьезоэлектрических имплантатов, интегрирующих механические способы стимуляции гистогенеза с электрофизиологическими в едином материале [40].

Для пассивных в аспекте генерации потенциала тканей (типа крови, являющейся жидкой соединительной тканью, включающей суспензию клеток форменных элементов в растворе белков плазмы) и для диссоциированных клеточных культур работает любая микрошероховатость сама по себе – как

⁴ Прогениторные клетки — стволовые клетки, детерминированные на дифференцировку в определённый тип клеток, обладающие пониженной способностью к пролиферации и, в отличие от плюрипотентных стволовых клеток (способных дифференцироваться во все типы клеток, кроме клеток внезародышевых органов), имеющие биомаркеры, позволяющие отличить их от клеток других типов.

механический барьер или центр агрегации либо коагуляции. Так, для клеток крови микрошероховатости поверхности, на которых могут фиксироваться клетки и образовывать тромб / тромбоцитарный агрегат, являются сами по себе достаточным условием для биообрастания, независимо от электромеханических свойств их подложки. При этом геометрия поверхности имеет большое значение во всех этих случаях, предопределяя оптимальность тех или иных методов ее обработки. При неоптимальной геометрии неоднородностей соответствие наношероховатостей / микрошероховатостей в линейных размерах биологически-оптимальным прототипам не имеет значения.

МЕТОДЫ ДОСТИЖЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ОПТИМАЛЬНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ

В связи с изложенным выше, возникает вполне очевидный вопрос о способах механической обработки поверхности для создания форм микротопографии и нанотопографии, оптимальных для формирования целевых клеточных или тканевых структур с заданной физиологической функциональностью. В рамках бионического / биомиметического подхода очевидно, что это должно в ряде случаев коррелировать с механическими структурами организма, прижизненно поддерживающими соответствующие формы гистогенеза. Так, например, для задач, связанных с остеогенезом и биомеханикой прорастания клеток в минеральный матрикс, целесообразно воспроизводить пористость и формировать поры с достаточной степенью связности (то есть, не закрытые поры в виде отграниченных от биологической ткани компартментов, а связанные в форме цепочек и сетей структуры), чтобы в них могли проникать филоподии клеток. Если для дентальных имплантатов достаточно твердотельных методов управления микрошероховатостью (типа развития микрошероховатости пористой поверхности имплантата методом анодирования [41]), то для гибких скаффолдов, выполняемых на основе полимерных композиций, необходимы иные методы управления пористостью, в частности, на основе нетоксичных порогенов и методов выщелачивания порогена для изготовления полимерных пористых матриц с микромасштабной шероховатостью поверхностей [42]. То есть, при переходе от псевдопланарных поверхностей с наношероховатостью / микрошероховатостью к объемным микроструктурам, взаимодействующим с клетками, изменяется как размерность самих структур, так и процессы обработки поверхности и критерии биологической оптимальности. Двумерные и псевдопланарные жесткие имплантаты оптимальны, когда речь идет о восстановлении механических тканей. Полимерные же «мягкие» имплантаты или полимерные скаффолды оптимальны для регенерации соединительной ткани, мышечной ткани, нервной ткани и других тканей, не несущих статическую нагрузку.

При этом критерии оптимальности травления поверхности полимерных и жестких механических имплантатов заведомо не совпадают. Так, в работе [43] исследовалась обработка дентальных имплантов (не требующих прорастания клеток внутрь или васкуляризации для достижения гистофизиологических критериев биосовместимости). В цитированной работе образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа, а в целях определения

шероховатости использовался контактный профилометр, дававший возможность вычисления параметров R_a , R_q , R_z , R_t , R_{sk} , текстурного параметра S_m и «гибридного» параметра R_{Deltaq} [43]. При этом анализ показал, что каждая система имплантатов имеет отчетливую топографию поверхности, которую невозможно спутать («фингерпринт» / «футпринт»), но при использовании грубых протоколов обработки поверхности, когда пескоструйная обработка предваряет травление, профилометрия регистрировала неизгладимый вклад жестких механических методов обработки в результаты структуризации, полученные с использованием более тонкой пост-обработки.

При исследовании полимерных и композитных имплантатов и скаффолдов задача оптимизации процесса травления ставится иначе, с большим акцентом на биологически-важных свойствах, связанных с васкуляризацией и прорастанием клеток в структуре материала имплантата. Так, в работе [44] исследовали пористый полиэтилен для краниофациальной реконструктивной хирургии после его плазменного травления. Микрошероховатости / наношероховатости измеряли посредством сканирующей электронной микроскопии. Ее результаты показали, что повышение энергии плазменного травления увеличивает не только содержание кислорода на поверхности, но и шероховатость поверхности, но это не повлияло на лейкоцитарную реакцию на имплантаты. В то же время, часть образцов показала нарушенную васкуляризацию, что было связано с уменьшением образования богатой коллагеном грануляционной ткани в месте имплантации; эксперименты *in vitro* показали уменьшение прикрепления клеток на материалах, подвергнутых плазменному травлению (пористый полиэтилен).

Таким образом, биосовместимость является функцией как микротопографии поверхности или механической шероховатости, так и сопряженного и локализованного с ней «химизма поверхностных явлений», сопровождающих гистогенез или регенерацию ткани на этом интерфейсе. Биоподобие свойств имплантатов, определяется на микро- и наноструктурном уровне микротопографией, шероховатостью и размерностью соответствующих структур поверхности. В связи с этим, во-первых, необходимо обеспечивать корреляцию в параметрах шероховатости (в объемном случае – микропористости) имплантатов и взаимодействующих с ними или замещаемых ими биологических структур. Эта задача сравнительно просто решается на наноструктурном уровне путем нанесения биогенных и биомиметических покрытий [45–47], но на микроструктурном уровне создание полностью биомиметических систем и структур существенно затруднено отличиями механизмов формирования их в живых реакционно-диффузионных биологических процессах и технического формирования в любых произвольных методиках, способных варьировать физико-химические свойства поверхности (от смачиваемости, определяющей возможность обрастания поверхностей клетками [48–50], до стимулирующих рост клеток (био)химическим путем результатов (био)химической обработки, таких, как фосфорилирование [51]).

Утверждение о функции наношероховатости и микрошероховатости в обеспечении противообрастательных свойств материалов является на данный момент тривиальным [52], а обеспечение допустимых для большинства металлов и сплавов величин микро- и нано- шероховатости для противодействия биообрастанию достигается общедоступными методами обработки (типа пескоструйной [53]). Тем не менее, морфология поверхности, несомненно, определяет порядок величины обрастания / необрастания и в этих случаях. Поэтому ведется активный поиск бионических систем, способных обеспечить эффект при достижении указанных целей инжиниринга материалов [54, 55]. Однако, как правило, для этих задач используют твердотельные структуры, а упомянутые выше гибкие и эластичные противообрастающие среды с программируемыми свойствами стали рассматриваться и входить в «научную моду» лишь в последнее десятилетие [56].

МЕТРОЛОГИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ

Из невозможности точного воспроизведения биологических структур поверхности (преодолеваемой, как правило, только обращением к модификации существующих биологических / биогенных структур, например, в случае скаффолдов на базе вещества кораллов после поверхностной обработки [39]) следует невозможность сопоставления биогенных и абиогенных / инжиниринговых форм поверхности по одним критериям. Отсюда следует, что целесообразно найти такие формы компаративного картирования структуры поверхности имплантатов, их биологических прототипов и контактирующих с ними биологических тканей, которые будут не только физически репрезентативны, но и биологически информативны. Иными словами, необходимо скоррелировать структурные дескрипторы поверхности в целом, а не морфологию индивидуальных фрагментов поверхности, которая флуктуирует и зависит от множества случайных и нередко неконтролируемых факторов как физической (при получении материалов и при изготовлении имплантата из них), так и биологической (при инкорпорации в состав тела, например, в ходе остеоинтеграции *in vivo* [17, 18, 51]) природы.

Очевидно, что технология оценивания текстуры поверхности имплантатов должна базироваться на анализе микрошероховатости по изображениям данной поверхности. Анализ изображений интерфейса между остеообластами и микрошероховатой поверхностью был неоднократно использован как метод в оценивании биосовместимости имплантатов [57]. Как показывает практика, в качестве источника исходных изображений поверхности возможно применять любые формы микроскопии: от стереомикроскопии на стандартных (в том числе, интраоперационных) бинокулярах до электронной микроскопии, в том числе, с применением методов элементного анализа или анализа EВIC (картирование заряда поверхности) [58, 59]. Также возможно применение АСМ, СТМ и других методов зондовой микроскопии, активно используемых, наряду с анализом смачиваемости поверхности [60], для анализа цитосовместимости и тканевой биосовместимости (гистосовместимости) имплантатов, в том числе, на основе

металлов (как известно, для большинства внедряемых в практику методов электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и вторично-ионных техник изначально основным объектом анализа являлись, как правило, твердые имплантаты). Более того, как ни странно, гистологические методы, на основе которых комплексно делается вывод о биосовместимости, также более развиты не для полимерных, а для металлических имплантатов [61].

Поэтому для большинства текстур в морфологии биосовместимых полимеров, являющихся прямым и успешно управляемым результатом методов получения данных материалов, методы распознавания образов (зачастую менее четких, чем в случае металлографии) в микроскопии сравнительно слабо развиты. Аналогичное верно и для корреляционного анализа в целях экстраполяции и прогнозирования того или иного отклика на материал со стороны тканей организма, то есть, для прогноза биосовместимости материала имплантатов в широком смысле слова. О фрактальном или мультифрактальном подходе к анализу микрошероховатостей поверхностей речь также в большинстве прикладных работ не идет (несмотря на то, что этот метод активно применяется в регенеративной медицине [62–65]).

В то же время, работа с дизайном поверхности имплантатов, в силу отсутствия путей обратной связи, обеспечивающих оптимизацию морфологии их поверхности (по данным компаративной морфометрии оптимальных и неоптимальных, по биологическим критериям, вариантов морфологий), базируется на использовании самых технологически простых текстур (от стохастических текстур абразивных и пескоструйных методов до ортогональных ячеек и параллелепипедов, формы которых реализуются путем штамповки или проращивания по матрице) [66] с неочевидными или отсутствующими биологическими преимуществами. По этой причине, проблема организации количественного анализа характеристик / дескрипторов поверхности стоит в имплантологии крайне остро, являясь не только фундаментальной задачей биоматериаловедения, но и квалиметрией и метрологической аттестацией продуктов материаловедения и протоколов использования биоматериалов.

Результаты анализа шероховатости поверхности пленок различных сополимеров винилиденфторида

В этом разделе рассматриваются полученные ранее авторами обзора данные по шероховатости поверхности пленок различных сополимеров винилиденфторида (ВДФ), широко используемых в биологии и медицине [67, 68]. А именно: сополимеров ВДФ с трифторэтиленом (ВДФ-ТрФЭ), тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) и гексафторпропиленом (ВДФ-ГФП). Пленки данных сополимеров были получены методом полива из органического растворителя (указанного в таблице 1). Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии. Результаты измерений / расчетов приведены в таблице 1, а исходные изображения АСМ показаны на рисунке 1.

Таблица 1. Среднеквадратичная шероховатость поливных пленок сополимеров ВДФ.

Table 1. Root-mean-square roughness of VDF copolymer films obtained from solutions.

Сополимер	ВДФ / ТФЭ		ПВДФ		ВДФ-ТрФЭ		ВДФ-ГФП	
Растворитель	ДМФА		н-метил-пирролидон		метилэтилкетон		ацетон	
Сторона	воздух	стекло	воздух	стекло	воздух	стекло	воздух	стекло
R_q , нм	220	18	160	23	82	8	170	59
R_a , нм	166	14	130	14	64	6	130	38
R_t , мкм	1,84	0,18	1,31	0,50	0,72	0,09	1,75	0,97
R_{sk}	-0,81	0,71	-0,29	1,11	-0,82	0,33	0,26	-1,94

Как можно видеть из приведенных данных, «наружная» сторона пленок, которая в процессе получения методом полива из раствора контактировала с атмосферным воздухом, характеризуется значительно более высокой степенью шероховатости по сравнению со «внутренней» стороной тех же пленок, прилегавшей к стеклу чашки Петри. Данные различия объясняются разными условиями кристаллизации полимера. На поверхности раствора, с которой происходит интенсивное испарение органического растворителя и где масса кристаллизующегося полимера контактирует с атмосферной влагой, происходит быстрый и слабо упорядоченный процесс кристаллизации с высокой долей аморфной фазы и преобладанием неполярной кристаллической альфа-фазы в конформации полимерной цепи. Также повышенная шероховатость наружной стороны пленки может быть обусловлена вытеснением дефектов кристаллической структуры на поверхность. Аналогичные эффекты наблюдались авторами обзора ранее при исследовании поливных пленок сополимеров ВДФ [69].

Следует отметить, что морфология, в частности, микрошероховатость поверхности и электрофизические свойства поливных пленок на основе сополимеров ВДФ также существенно зависят от природы растворителя, использованного при получении пленки. Так, пленки ПВДФ, полученные методом полива из ДМФА, обладают более развитой морфологией поверхности по сравнению с пленками аналогичного состава, полученными методом полива из этилацетата. Эти различия обусловлены разными размерами кристаллитов, степенью кристалличности материала и преобладающей конформацией полимерных цепей, определяющими тип кристаллической фазы, электрофизические свойства материала и параметры его биосовместимости / электрофизиологической и электробиофизической активности [69, 70]. Таким образом, описанные различия в структуре и морфологии пленок, в частности, в параметрах шероховатости их поверхности, непосредственно связанные с условиями их формирования, непременно следует учитывать при получении пленок сегнетоэлектрических полимеров биомедицинского назначения.

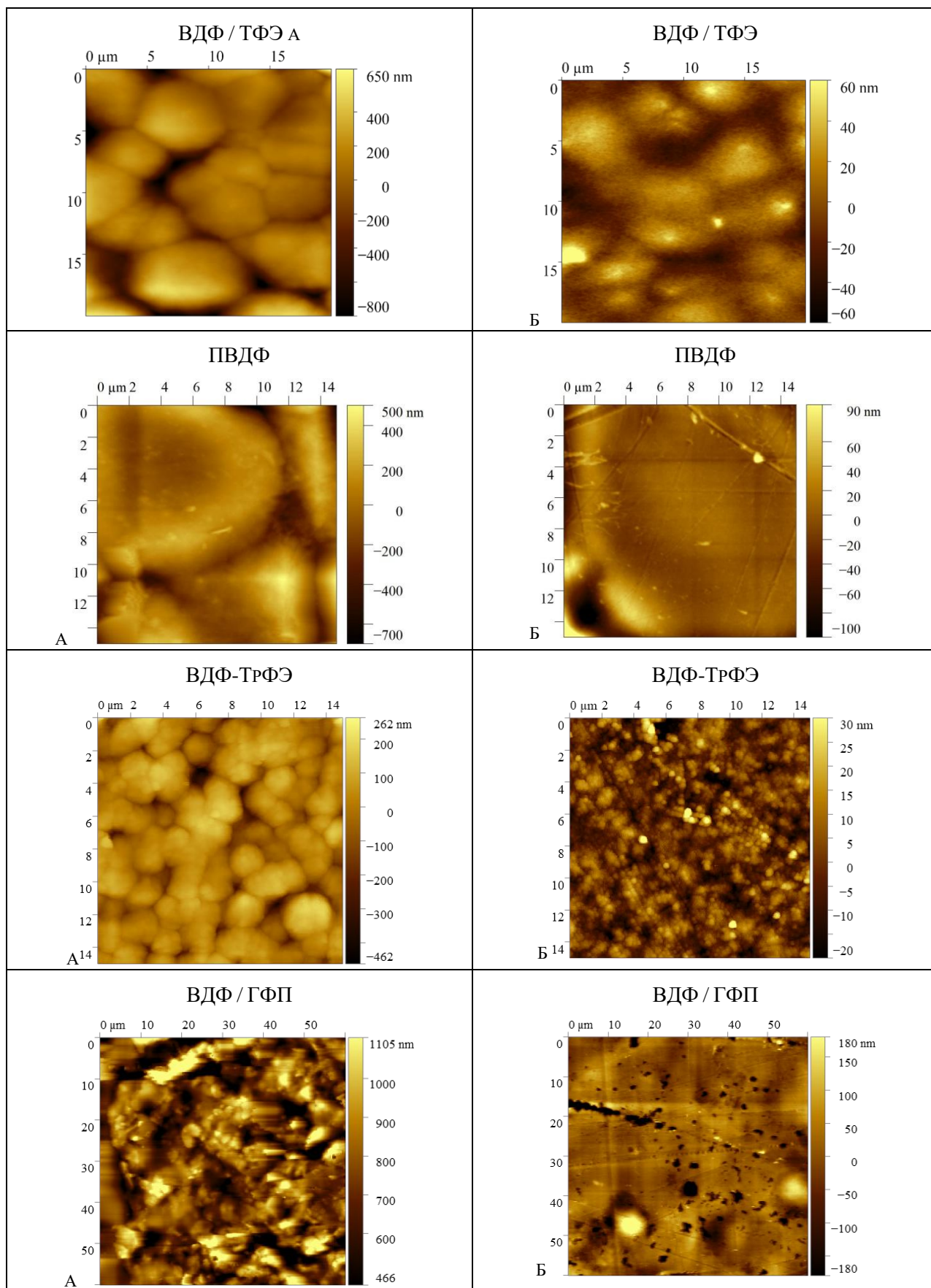


Рис. 1. Топография поверхности пленок сополимеров ВДФ, полученных методом полива, где а – внешняя сторона пленки, б – внутренняя сторона пленки.

Fig. 1. Surface topography of VDF copolymer films obtained from solutions: a – extrinsic surface, b – intrinsic surface.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ БИООБРАСТАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ БИОПЛЕНОК

Исследование шероховатости крайне важно не только для изучения механизмов взаимодействия тканей реципиента с поверхностью имплантатов, но и для геометрического предотвращения (или обеспечения) взаимодействия этой поверхности с клетками микроорганизмов (в соответствии с их размерами - единицы микрон и менее, если речь идет об ультраструктуре поверхности клеточной стенки, ресничках, жгутиках и т.д.). Поэтому анализ шероховатости поверхности для микробиологических приложений следует начинать с нанометрового либо ультраструктурного уровня разрешения [71, 72]. Давний вопрос о возможности отбора и элиминации отдельных типов бактерий на отдельных типах поверхностей имеет, скорее, положительный ответ [73]. В ряде случаев, которые имеют электрохимическое обоснование (пример: пленка рутила с полупроводниковыми свойствами в случае титановых имплантатов [74]), либо же простое физическое обоснование (пример: электрофизически заряженные поверхности в случае антимикробной керамики [75]), для объяснения эффекта анализа топографии поверхности обычно не требуется. Но эта упрощенная трактовка, по крайней мере, частично, ошибочна. Микрообласти с поверхностной кристаллизацией обуславливают образование микрошероховатости, которая ограничивает образование биопленки. Таким образом, в антибактериальный эффект, обусловленный электрофизическими и электрохимическими факторами, микроструктура кристаллизованной подложки / ее шероховатость также вносит существенный вклад. При этом можно учесть намного большее число факторов, таких, как пористость, кристалличность, периодичность текстуры, редокс-коррозиметрические характеристики⁵ (например, в случае с титановыми имплантатами [76]), но поверхностная шероховатость всегда будет коррелятом-индикатором реализации любых подобных свойств в образце. Учет всего комплекса факторов влияния поверхностной нанотопографии от химии или биохимии до реологии и микромеханики поверхности на прикрепление и рост бактерий [77] является необходимым / неизбежным для комплексного анализа антибактериальных свойств поверхностей материалов.

Следует отметить, что данные критерии не являются специфичными для имплантатов [78–81], так как обеспечение оптимальной шероховатости / оптимальной текстуры поверхности важно также для контроля биообрастания в инженерии и строительстве в разных естественных средах (как эдафологических⁶, лимнологических⁷ или тельматологических⁸, так и морских или океанических [82–87]). Однако в биологии и медицине оно приобретает

⁵ Имеется в виду связь между редокс-характеристиками и склонностью материала к коррозии. Для определения потенциала коррозии как окислительно-восстановительного потенциала в электрохимии обычно используются милливольтметры с высоким входным сопротивлением и стандартные электроды сравнения, что отличается от протоколов определения показателя питтинговой коррозии с использованием методов амперометрии нулевого сопротивления (в современных инструментах - с применением цифрового микроамперметра).

⁶ Эдафология – наука о почве как среде обитания живых организмов.

⁷ Лимнология – изучает физические, химические и биологические свойства озёр и других пресных водоёмов.

⁸ Тельматология – наука о болотах.

особенный уровень важности, причем это важно не только для обеспечения качества имплантатов, но и для биоаналитики. Контроль оптимальной шероховатости / оптимальной текстуры поверхности важен для прикладного анализа на мишенях в ряде методов химического анализа биологических образцов – от химических электродных методов до матрично-активированной лазерной десорбции / ионизации на титановых мишенях [88, 89], где адгезия патогенных бактерий к титановой мишени, как правило, определяет результат биотайпинга на данных мишенях и “anchor-чипах” [90, 91].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем итоги экспресс-обзора, выделив ключевые моменты. Их можно разделить на две категории: биологическую и физическую / метрологическую. Эти аспекты касаются исследований шероховатости биологически активных материалов и имплантируемых конструкций.

1. Биологическая значимость микрошероховатости.

- Микрошероховатость пористых биоактивных конструкций критична для их биологической функции - как в остеоимплантации, где используются жесткие импланты, так и в случае мягких (soft matter - частично упорядоченные среды в русскоязычной терминологии) полимерных и нанокompозитных скаффолдов в регенеративной медицине.
- Показана критическая роль наноструктуры и микроструктуры поверхности в управлении не только ростом и пролиферацией, но также и дифференциацией клеток и морфогенезом тканей.
- Микрошероховатость поверхности имплантатов физически / физико-химически регулирует уоддингтоновские ландшафты морфогенеза в ходе остеорегенерации. Подобные процессы могут рассматриваться на уровне эпигенетической регуляции, так как модель Уоддингтона показывает, как внешние факторы могут влиять на экспрессию генов, детерминируя возможность развития клеток по определенным путям.
- Распластывание (blasting) любых типов клеток эффективно при определенной микрошероховатости поверхности и не может осуществляться на абсолютно «метрологически гладкой» поверхности, в силу наличия у клеток псевдоподий, филоподий, которые цепляются за такие микронеоднородности поверхности при распастывании и распределении по поверхности при гистогенезе.
- Роль шероховатости в распастывании клеток коррелирует с гидрофобностью / смачиваемостью в силу различия поверхностных состояний Вентцеля и Касси.
- Можно одновременно управлять микроструктурными / наноструктурными и электрическими свойствами поверхности, в том числе, манипулируя истоками и стоками заряда, управляющими гальванотаксисом клеток, варьируя методы обработки поверхности. Особо интересной представляется модификация этих свойств для поверхностей, содержащих биосовместимые полупроводниковые, электретные, сегнетоэлектрические или

пьезоэлектрические структуры, особо активно стимулирующие электрофизиологические и метаболические процессы на интерфейсе (границе раздела между биологической тканью и имплантатом).

- Биосовместимость и биоподобие биоактивной поверхности является функцией как микротопографии поверхности или механической шероховатости, так и сопряженного и колокализованного с ней «химизма поверхностных явлений», сопровождающих гистогенез или регенерацию ткани на этом интерфейсе.
- Целесообразно использование бионического / биомиметического подхода к разработке микрошероховатых поверхностей для регенерации биологических тканей, при котором морфология подложки, эквивалентная биологическому прототипу, управляет регенерацией ткани, адекватно исходному гистогенезу на реальной биологической поверхности-прототипе.
- Отдельным перспективным направлением биологических измерений с учетом шероховатости является микробиология и антимикробная терапия. Учет всего комплекса факторов влияния поверхностной нанотопографии от биохимии до реологии и микромеханики поверхности на прикрепление и рост бактерий, как показывает практика, является необходимым для комплексного анализа антибактериальных свойств поверхностей материалов имплантатов, на которых не должны вырастать микробные биопленки. Аналогичное верно для контроля поверхностей биомедицинских чипов с активными интерфейсами в биоаналитике, в том числе в методах масс-спектрометрического картирования, а также для аналогичных задач в экологической микробиологии.

2. Метрологическое обеспечение анализа микро- / нано-шероховатости и обеспечение биологически оптимальной шероховатости в технологических процессах обработки материалов.

- Для более точной оценки шероховатости рекомендуется использовать несколько дескрипторов. Это могут быть R_a , R_q , R_z , R_t , R_{sk} , текстурный параметр S_m и гибридный параметр R_{Deltaq} .
- Можно рассмотреть множество методов анализа шероховатости поверхностей для биологического применения – от оптической сканирующей микроскопии в области микрошероховатости (например, объективные растровые измерительные микроскопы осуществляют измерения шероховатости поверхности диапазона R_z от 600 нм до десятков микрон) до Y-модулированного детектирования для СЭМ, атомно-силовой микроскопии и иных видов сканирующей микроскопии.
- При использовании множества типов сканирующих зондов и колокализуемых параметров на одной установке целесообразно совмещать простые измерения шероховатости с исследованием пространственных распределений физических и химических факторов, которые могут быть причиной или следствием данной шероховатости и вместе с ней определять биологическую активность текстуры поверхности. Например, для

совместимых с атомно-силовой микроскопией и интерференционными исследованиями нанощероховатости методов измерений возможны совмещения с:

- химической силовой микроскопией
 - атомной силовой микроскопией проводимости особо важной для анализа полупроводников в составе физиологически активных конструкций;
 - электростатической силовой микроскопией, важной для электретных и сегнетоэлектрических имплантируемых конструкций; методом Кельвин-зонда, особо важным в анализе поверхностей, склонных к биокоррозии и проявлению недокументированных каталитических функций;
 - пьезоэлектрической силовой микроскопией / силовой микроскопией пьезоотклика, целесообразной в работе с пьезоэлектрическими сегнетоэлектрическими имплантатами и композитными тканеинженерными конструкциями, в том числе полимерными и полимерно-композитными с пьезоактивными наполнителями;
 - зондовой фототермической микроспектроскопией, обеспечивающей комбинацию инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, приводя к возможности колокализации химических и конформационных свойств полимерных имплантатов с параметрами рельефа и шероховатости поверхности.
- В сканирующей электронной микроскопии такой подход возможно реализовать, исследуя колокализацию данных, полученных с разных детекторов. Так, например, при анализе поверхностной микротопографии имплантатов можно колокализовать следующие типы карт поверхности:
- изображения топографического контраста (SE-детектор – детектор вторичных электронов Эверхарта-Торнли) и композиционного контраста (детектор обратно отраженных электронов, доля которых определяется коэффициентом обратного рассеяния, являясь функцией атомных номеров элементов);
 - изображения, полученные во вторичных ионах (SITD-детекторы для двухлучевых сканирующих электронных микроскопов);
 - изображения, полученные с использованием широкодиапазонных детекторов катодолюминесценции от коротковолнового ультрафиолетового диапазона до ближнего инфракрасного диапазона, в том числе с установлением скоростей затухания катодолюминесценции при использовании стробоскопического (или обтюраторного) прерывателя-бланкера;
 - регистрограммы тока, индуцированного электронным пучком, для анализа полупроводников и диэлектриков в составе имплантатов и тканеинженерных конструкций (Electron-Beam-Induced Currents – EBIC; для картирования в режиме вторично-электронной эмиссии – Secondary Electron Emission Electron-Beam-Induced Currents – SEEBIC).
- Возможно установление полуколичественных корреляций и прогностических отношений (немногим менее точных, чем оценочные дескрипторы в QSAR или QSPR) между физическими и химическими

свойствами, наношероховатостью / микрошероховатостью поверхности и типами ее биологической активности. В рамках этого подхода возможен прогностический подбор методов обработки и финиширования поверхности для придания ей биологических свойств. Данный подход, вероятно, войдет в широкую практику в ближайшие годы в результате развития машинного обучения на литературных данных и диалоговых систем типа «чатов» искусственного интеллекта, обеспечивающих получение ответов о методах обработки при формулировке требующихся свойств поверхности на обычном языке.

- Множество методов обработки биологически активной поверхности изменяют одновременно не только ее шероховатость, но и химические характеристики, в том числе редокс-характеристики, содержание кислорода на поверхности, ряд сорбционных характеристик (не только физисорбции⁹, но и хемисорбции).
- Критерии оптимальности обработки поверхности для полимерных и жестких механических имплантатов заведомо не совпадают.
- В качестве примера показано различие шероховатости поверхности пленок для биомедицинского использования из разных сополимеров винилиденфторида, в частности, сополимеров винилиденфторида с трифтор- и тетрафторэтиленом и гексафторпропиленом. Вместе с тем, показана возможность установления всех основных параметров шероховатости для пленок указанного состава методами атомно-силовой микроскопии.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Кочервинскому В.В. за плодотворные дискуссии при обсуждении полученных результатов и научное руководство работой коллектива в данном направлении.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Министерства Образования и Науки Российской Федерации (FFZE-2022-0009 «Полимеры и композиционные материалы нового поколения с заданными комплексами механических и функциональных свойств: синтез, структура и свойства, теория и моделирование»)

ACKNOWLEDGMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (FFZE-2022-0009 «Polymers and composite materials of a new generation with specified sets of mechanical and functional properties: synthesis, structure and properties, theory and modeling»)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

⁹ Физисорбция — это вид физической адсорбции, при котором молекулы газа или жидкости притягиваются к поверхности адсорбента за счет слабых межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, без образования химических связей.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Pfluger, G., Bohler, N., Grundschober, F., Plenck, H., & Schider, S. (1980). Bone attachment of porous or surface structured tantalum implants for joint replacement. *European Surgical Research*, 12, 112.
2. Pilliar, R. M., & Bratina, W. J. (1980). Micromechanical bonding at a porous surface structured implant interface-the effect on implant stressing. *Journal of Biomedical Engineering*, 2(1), 49–53. [https://doi.org/10.1016/0141-5425\(80\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0141-5425(80)90092-8).
3. Pilliar, R. M., Cameron, H. U., Welsh, R. P., & Binnington, A. G. (1981). Radiographic and morphologic studies of load-bearing porous-surfaced structured implants. *Clinical orthopaedics and related research*, (156), 249–257.
4. Pfluger, G., Plenck, H., Bohler, N., Grundschober, F., & Schider, S. (1982). Bone tissue reaction to porous and surface-structured implants made from stainless-steel, tantalum and niobium. *Acta Medica Austriaca*, 9(3), 28.
5. Xia, L., Feng, B., Wang, P., Ding, S., Liu, Z., Zhou, J., & Yu, R. (2012). In vitro and in vivo studies of surface-structured implants for bone formation. *International journal of nanomedicine*, 7, 4873. <https://doi.org/10.2147%2FIJN.S29496>.
6. Rupp, F., Liang, L., Geis-Gerstorfer, J., Scheideler, L., & Hüttig, F. (2018). Surface characteristics of dental implants: A review. *Dental materials*, 34(1), 40–57. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.007>.
7. Tsai, Y. Y., & Chang, S. W. (2023). Pullout Strength of Triply Periodic Minimal Surface-Structured Bone Implants. *International Journal of Mechanical Sciences*, 237, 107795. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2022.107795>
8. Wen, X., Wang, X., and Zhang, N. (1996). Microrough surface of metallic biomaterials: a literature review. *Bio-medical materials and engineering*, 6(3):173–89. <https://doi.org/10.3233/BME-1996-6305>.
9. Wen, X., and Wang, X. (1997). [Microrough surface and its bio-effects of metallic biomaterials (I)-Microrough surface of metallic biomaterials]. *Sheng wu yi xue Gong Cheng xue za zhi = Journal of Biomedical Engineering = Shengwu Yixue Gongchengxue Zazhi*, 14(1), 77–80.
10. Wen, X. (1997). Microrough surface and its bio-effects of metallic biomaterials (II)--Bio-effects of microrough surface of metallic biomaterials. *Sheng wu yi xue Gong Cheng xue za zhi = Journal of Biomedical Engineering = Shengwu Yixue Gongchengxue Zazhi*, 14(2):164–169.
11. Itälä, A., Koort, J., Ylänen, H. O., Hupa, M., & Aro, H. T. (2003). Biologic significance of surface microroughing in bone incorporation of porous bioactive glass implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 67(2), 496–503. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10501>.
12. Itälä, A., Ylänen, H. O., Yrjans, J., Heino, T., Hentunen, T., Hupa, M., & Aro, H. T. (2002). Characterization of microrough bioactive glass surface: surface reactions and osteoblast responses in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 62(3), 404–411. <https://doi.org/10.1002/jbm.10273>.
13. da Cruz, A. C. C., Pochapski, M. T., Tramonti, R., da Silva, J. C. Z., Antunes, A. C., Pilatti, G. L., & Santos, F. A. (2008). Evaluation of physical–chemical properties and biocompatibility of a microrough and smooth bioactive glass particles. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(8), 2809–2817. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3407-4>.

14. Richert, L., Vetrone, F., Yi, J. H., Zalzal, S. F., Wuest, J. D., Rosei, F., & Nanci, A. (2008). Surface nanopatterning to control cell growth. *Advanced Materials*, 20(8), 1488–1492. <https://doi.org/10.1002/adma.200701428>.
15. Borsari, V., Giavaresi, G., Fini, M., Torricelli, P., Tschon, M., Chiesa, R., Chiusoli, L., Salito, A., Volpert, A. and Giardino, R., 2005. Comparative in vitro study on a ultra-high roughness and dense titanium coating. *Biomaterials*, 26(24), pp.4948–4955. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.010>.
16. Lambert, F., Bacevic, M., Layrolle, P., Schüpbach, P., Drion, P., & Rompen, E. (2017). Impact of biomaterial microtopography on bone regeneration: comparison of three hydroxyapatites. *Clinical Oral Implants Research*, 28(10), e201–e207. <https://doi.org/10.1111/clr.12986>.
17. Raines, A. L., Olivares-Navarrete, R., Wieland, M., Cochran, D. L., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2010). Regulation of angiogenesis during osseointegration by titanium surface microstructure and energy. *Biomaterials*, 31(18), 4909–4917. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.071>.
18. Martin, A., König, M., Scheerer, H., Andersohn, G., & Oechsner, M. (2018). Creation and description of sand blasted stamp created micro roughness on polyetheretherketone with subsequent physical vapor deposition coating for promotion of osseointegration [Erzeugung und Beschreibung von Mikrorauheit auf Polyetheretherketon mit anschließender Beschichtung mittels physikalischer Gasphasenabscheidung zur Förderung der Osseointegration]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 49(11), 1301–1313. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700181>.
19. Kim, M. J., Kim, C. W., Lim, Y. J., & Heo, S. J. (2006). Microrough titanium surface affects biologic response in MG63 osteoblast-like cells. *Journal of biomedical materials research Part A*, 79(4), 1023-1032. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31040>.
20. Park, J. W., Kim, Y. J., Park, C. H., Lee, D. H., Ko, Y. G., Jang, J. H., & Lee, C. S. (2009). Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography. *Acta biomaterialia*, 5(8), 3272–3280. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.038>.
21. Vlacic-Zischke, J., Hamlet, S. M., Friis, T., Tonetti, M. S., & Ivanovski, S. (2011). The influence of surface microroughness and hydrophilicity of titanium on the up-regulation of TGFβ/BMP signalling in osteoblasts. *Biomaterials*, 32(3), 665–671. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.09.025>.
22. Zizzari, V.L., Marconi, G.D., De Colli, M., Zara, S., Zavan, B., Salini, V., Fontana, A., Cataldi, A. and Piattelli, A. (2015). In vitro behavior of primary human osteoblasts onto microrough titanium surface. *Implant Dentistry*, 24(4), 377–383. <https://doi.org/10.1097/ID.0000000000000268>.
23. Gittens, R. A., Olivares-Navarrete, R., Hyzy, S. L., Sandhage, K. H., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2014). Superposition of nanostructures on microrough titanium–aluminum–vanadium alloy surfaces results in an altered integrin expression profile in osteoblasts. *Connective tissue research*, 55(Suppl.1), 164–168. <https://doi.org/10.3109/03008207.2014.923881>.
24. Kubo, K., Att, W., Yamada, M., Ohmi, K., Tsukimura, N., Suzuki, T., Maeda, H. and Ogawa, T., 2008. Microtopography of titanium suppresses osteoblastic differentiation but enhances chondroblastic differentiation of rat femoral periosteum-derived cells. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 87(2), 380–391. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31791>.
25. Melin, S.L. (2011). *On the importance of nanometer structures for implant incorporation in bone tissue* (PhD dissertation, Department of Biomaterials Institute of Clinical Sciences, The Sahlgrenska Academy at University of Gothenburg). Gothenburg: The Sahlgrenska Academy, ISBN: 978-91-7104-384-9 (print).

26. Gittens, R.A., McLachlan, T., Olivares-Navarrete, R., Cai, Y., Berner, S., Tannenbaum, R., Schwartz, Z., Sandhage, K.H. and Boyan, B.D., 2011. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. *Biomaterials*, 32(13), 3395–3403. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.029>.
27. Lenhert, S., Meier, M. B., Meyer, U., Chi, L., & Wiesmann, H. P. (2005). Osteoblast alignment, elongation and migration on grooved polystyrene surfaces patterned by Langmuir–Blodgett lithography. *Biomaterials*, 26(5), 563–570. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.068>.
28. Lee, E. M., Smith, K., Gall, K., Boyan, B. D., & Schwartz, Z. (2016). Change in surface roughness by dynamic shape-memory acrylate networks enhances osteoblast differentiation. *Biomaterials*, 110, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.08.004>.
29. Rabel, K., Kohal, R.J., Steinberg, T., Tomakidi, P., Rolauffs, B., Adolfsson, E., Palmero, P., Fürderer, T. and Altmann, B., 2020. Controlling osteoblast morphology and proliferation via surface micro-topographies of implant biomaterials. *Scientific reports*, 10(1), 12810. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69685-6>.
30. Andrukhov, O., Huber, R., Shi, B., Berner, S., Rausch-Fan, X., Moritz, A., Spencer, N.D. and Schedle, A., 2016. Proliferation, behavior, and differentiation of osteoblasts on surfaces of different microroughness. *Dental materials*, 32(11), 1374–1384. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.08.217>.
31. Rønold, H. J., & Ellingsen, J. E. (2002). Effect of micro-roughness produced by TiO₂ blasting—tensile testing of bone attachment by using coin-shaped implants. *Biomaterials*, 23(21), 4211–4219. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00167-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00167-9).
32. Gradov, O.V., & Jablovskov, A.G. (2016). Novel morphometrics-on-a-chip: Ccd- or cmos-lab-on-a-chip based on discrete converters of different physical and chemical parameters of histological samples into the optical signals with positional sensitivity for morphometry of non-optical patterns. *Journal of Biomedical Technologies*, 2016(2), 1–29. <http://dx.doi.org/10.15393/j6.art.2016.3642>.
33. Park, J. W., Kim, Y. J., Jang, J. H., & Suh, J. Y. (2012). Surface characteristics and primary bone marrow stromal cell response of a nanostructured strontium-containing oxide layer produced on a microrough titanium surface. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100(6), 1477–1487. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34085>.
34. Olivares-Navarrete, R., Hyzy, S. L., Hutton, D. L., Erdman, C. P., Wieland, M., Boyan, B. D., & Schwartz, Z. (2010). Direct and indirect effects of microstructured titanium substrates on the induction of mesenchymal stem cell differentiation towards the osteoblast lineage. *Biomaterials*, 31(10), 2728–2735. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.12.029>.
35. Broz, A., Baresova, V., Kromka, A., Rezek, B., & Kalbacova, M. (2009). Strong influence of hierarchically structured diamond nanotopography on adhesion of human osteoblasts and mesenchymal cells. *physica status solidi (a)*, 206(9), 2038–2041. <https://doi.org/10.1002/pssa.200982203>.
36. Wan, X., Liu, Z., & Li, L. (2021). Manipulation of stem cells fates: the master and multifaceted roles of biophysical cues of biomaterials. *Advanced Functional Materials*, 31(23), 2010626. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010626>.
37. Hotchkiss, K. M., Reddy, G. B., Hyzy, S. L., Schwartz, Z., Boyan, B. D., & Olivares-Navarrete, R. (2016). Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation. *Acta biomaterialia*, 31, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.12.003>.
38. Milleret, V., Tugulu, S., Schlottig, F., & Hall, H. (2011). Alkali treatment of microrough titanium surfaces affects macrophage/monocyte adhesion, platelet activation and architecture of blood clot formation. *Eur Cell Mater*, 21, 430–444. <http://dx.doi.org/10.22203/ecm.v021a32>.
39. Weiss, O.E., Hendler, R.M., Canji, E.A., Morad, T., Foux, M., Francis, Y., Dubinski, Z., Merfeld, I., Hammer, L. and Baranes, D. (2018). Modulation of scar tissue formation in injured nervous tissue cultivated on surface-engineered coralline scaffolds. *Journal of Biomedical*

Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 106(6), 2295–2306.

<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34037>.

40. Gradov, O. V., Gradova, M. A., and Kochervinskij, V. V. (2021). *Biomimetic biocompatible ferroelectric polymer materials with an active response for implantology and regenerative medicine*. In: *Organic Ferroelectric Materials and Applications (WP Series in Electronic and Optical Materials)*. Elsevier, 571–619, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-821551-7.00012-9>.
41. Yoon, T. H., & Song, K. Y. (2006). Study on the enhancing micro-roughness of porous surfaced dental implant through anodization. *The Journal of Korean Academy of Prosthodontics*, 44(5), 617–627.
42. Pan, Z., Qu, Z. H., Zhang, Z., Peng, R., Yan, C., & Ding, J. D. (2013). Particle-collision and porogen-leaching technique to fabricate polymeric porous scaffolds with microscale roughness of interior surfaces. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31(5), 737–747. <https://doi.org/10.1007/s10118-013-1264-1>.
43. Szmukler-Moncler, S., Testori, T., & Bernard, J. P. (2004). Etched implants: a comparative surface analysis of four implant systems. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 69(1), 46–57. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.20021>.
44. Laschke, M.W., Augustin, V.A., Sahin, F., Anschutz, D., Metzger, W., Scheuer, C., Bischoff, M., Aktas, C. and Menger, M.D., 2016. Surface modification by plasma etching impairs early vascularization and tissue incorporation of porous polyethylene (Medpor®) implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 104(8), 1738–1748. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33528>.
45. Niazi, S., Sadaghiani, A. K., Gharib, G., Kaya, V. O., Çelik, S., Kutlu, Ö., & Koşar, A. (2021). Bio-coated surfaces with micro-roughness and micro-porosity: Next generation coatings for enhanced energy efficiency. *Energy*, 222, 119959. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119959>.
46. Jo, Y. K., Choi, B. H., Kim, C. S., & Cha, H. J. (2017). Diatom-inspired silica nanostructure coatings with controllable microroughness using an engineered mussel protein glue to accelerate bone growth on titanium-based implants. *Advanced Materials*, 29(46), 1704906. <https://doi.org/10.1002/adma.201704906>.
47. Rahman, M., Dutta, N. K., & Choudhury, N. R. (2021). Microroughness induced biomimetic coating for biodegradation control of magnesium. *Materials Science and Engineering: C*, 121, 111811. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111811>.
48. Shin, H. S., Kim, Y. S., & Shin, S. W. (2006). Effects of various surface treatments for titanium on surface micro roughness, static wettability, fibronectin adsorption. *The Journal of Korean Academy of Prosthodontics*, 44(4), 443–454.
49. Hryniewicz, T., Rokicki, R., & Rokosz, K. (2008). Surface characterization of AISI 316L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1668–1673. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.067>.
50. Tugulu, S., Löwe, K., Scharnweber, D., & Schlottig, F. (2010). Preparation of superhydrophilic microrough titanium implant surfaces by alkali treatment. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 21(10), 2751–2763. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4138-x>.
51. Fukuda, N., Kanazawa, M., Tsuru, K., Tsuchiya, A., Toita, R., Mori, Y., Nakashima, Y. and Ishikawa, K., 2018. Synergistic effect of surface phosphorylation and micro-roughness on enhanced osseointegration ability of poly (ether ether ketone) in the rabbit tibia. *Scientific reports*, 8(1), 16887. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35313-7>.
52. Scardino, A. J., Zhang, H., Cookson, D. J., Lamb, R. N., & Nys, R. D. (2009). The role of nano-roughness in antifouling. *Biofouling*, 25(8), 757–767. <https://doi.org/10.1080/08927010903165936>.

53. Vanithakumari, S. C., Yadavalli, P., George, R. P., & Mallika, C. (2018). Development of hydrophobic cupronickel surface with biofouling resistance by sandblasting. *Surface and Coatings Technology*, 345, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.019>.
54. Pu, X., Li, G., & Huang, H. (2016). Preparation, anti-biofouling and drag-reduction properties of a biomimetic shark skin surface. *Biology open*, 5(4), 389–396. doi: <https://doi.org/10.1242/bio.016899>.
55. Finlay, J.A., Bennett, S.M., Brewer, L.H., Sokolova, A., Clay, G., Gunari, N., Meyer, A.E., Walker, G.C., Wendt, D.E., Callow, M.E. and Callow, J.A., 2010. Barnacle settlement and the adhesion of protein and diatom microfouling to xerogel films with varying surface energy and water wettability. *Biofouling*, 26(6), 657–666. <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.506242>.
56. Woolnough, C. A., Charlton, T., Yee, L. H., Sarris, M., & Foster, L. J. R. (2008). Surface changes in polyhydroxyalkanoate films during biodegradation and biofouling. *Polymer International*, 57(9), 1042–1051. <https://doi.org/10.1002/pi.2444>.
57. Cheng, A., Chen, H., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2018). Imaging analysis of the interface between osteoblasts and microrough surfaces of laser-sintered titanium alloy constructs. *Journal of microscopy*, 270(1), 41–52. <https://doi.org/10.1111/jmi.12648>.
58. Mangano, C., Raspanti, M., Traini, T., Piattelli, A., & Sammons, R. (2009). Stereo imaging and cytocompatibility of a model dental implant surface formed by direct laser fabrication. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 88(3), 823–831. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32033>.
59. Gaggl, A., Schultes, G., Müller, W. D., & Kärcher, H. (2000). Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces—a comparative study. *Biomaterials*, 21(10), 1067–1073. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00002-8).
60. Mendez-Vilas, A., Donoso, M. G., González-Carrasco, J. L., & Gonzalez-Martin, M. L. (2006). Looking at the micro-topography of polished and blasted Ti-based biomaterials using atomic force microscopy and contact angle goniometry. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 52(2), 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.002>.
61. Germanier, Y., Tosatti, S., Brogini, N., Textor, M., & Buser, D. (2006). Enhanced bone apposition around biofunctionalized sandblasted and acid-etched titanium implant surfaces: a histomorphometric study in miniature pigs. *Clinical oral implants research*, 17(3), 251–257. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2005.01222.x>.
62. Buryanskaya, E.L., Gradov, O.V., Gradova, M.A., Kochervinskii, V.V., Maklakova, I.A. (2023). Time-resolved multifractal analysis of electron beam induced piezoelectric polymer fiber dynamics: towards multiscale thread-based microfluidics or acoustofluidics. *Advanced Structured Materials*, 195, 35–58. https://doi.org/10.1007/978-3-031-28744-2_3.
63. Burianskaya, E. L., Gradov, O. V., Gradova, M. A., Iordanskii, A. L., Maklakova, I. A., and Olkhov, A. A. (2024). Multifractal approach for engineering of piezoelectric and multiferroic bioresorbable scaffolds: Information extracted by $D(q)$ and $f(\alpha)$ in box counting methods. *Advances in Transdisciplinary Engineering*, 61, 543–549. <http://dx.doi.org/10.3233/atde240803>.
64. Burianskaya, E., Gradov, O., Gradova, M., Iordanskii, A., Maklakova, I., Olkhov, A. Time-resolved multifractal analysis of bioresorbable scaffolds based on piezoelectric fiber materials. In: *2024 International Conference on Applied Mathematics, Modeling and Computer Simulation (AMMCS 2024)*, 10785. <https://doi.org/10.54985/peerref.2411p3978150>.
65. Burianskaya, E. L., Gradov, O. V., Gradova, M. A., Iordanskii, A. L., Kochervinskii, V. V., Maklakova, I. A., Olkhov, A. A., and Ratnovskaya, A. V. (2025). Time-resolved estimation of multifractal spectra of ferroelectric/piezoelectric polymer dynamics and neuromimetic fiber orientation: Towards electric-field- and electron-beam-controllable scaffolds and tissue-engineering constructs with dynamic beads. *Advanced Structured Materials*, 221, 97–119. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-031-75626-9_6.

66. Zink, C., Hall, H., Brunette, D. M., & Spencer, N. D. (2012). Orthogonal nanometer-micrometer roughness gradients probe morphological influences on cell behavior. *Biomaterials*, 33(32), 8055–8061. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.07.037>.
67. Kochervinskii, V. V., Gradov, O. V., & Gradova, M. A. (2022). Fluorine-containing ferroelectric polymers: applications in engineering and biomedicine. *Uspekhi Khimii*, 91(11), RCR5037. <https://doi.org/10.57634/RCR5037>.
68. Kochervinskii, V. V., Gradov, O. V., & Gradova, M. A. (2021). Biomedical Applications of Ferroelectric Polymers. In: Applications of Ferroelectric Polymers in Technics and Medicine, Chişinău: PAP, P. 84–127. ISBN: 978-620-2-39569-4.
69. Kochervinskii, V.V., Gradova, M.A., Gradov, O.V., Sergeev, A.I., Lobanov, A.V., Buryanskaya, E.L., Ilina, T.S., Kiselev, D.A., Malyshkina, I.A. and Kirakosyan, G.A. (2023). Optical and Electrophysical Properties of Vinylidene Fluoride/Hexafluoropropylene Ferroelectric Copolymer Films: Effect of Doping with Porphyrin Derivatives. *Nanomaterials*, 13(3), 564. <http://dx.doi.org/10.3390/nano13030564>.
70. Kochervinskii, V.V., Buryanskaya, E.L., Makeev, M.O., Mikhalev, P.A., Kiselev, D.A., Ilina, T.S., Lokshin, B.V., Zvyagina, A.I. and Kirakosyan, G.A., 2023. Effect of composition and surface microstructure in self-polarized ferroelectric polymer films on the magnitude of the surface potential. *Nanomaterials*, 13(21), 2851. <http://dx.doi.org/10.3390/nano13212851>.
71. Díaz, C., Cortizo, M. C., Schilardi, P. L., Saravia, S. G. G. D., & Mele, M. A. F. L. D. (2007). Influence of the nano-micro structure of the surface on bacterial adhesion. *Materials Research*, 10, 11–14. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000100004>.
72. Verran, J., & Boyd, R. D. (2001). The relationship between substratum surface roughness and microbiological and organic soiling: a review. *Biofouling*, 17(1), 59–71. <https://doi.org/10.1080/08927010109378465>.
73. Bazaka, K., Crawford, R. J., & Ivanova, E. P. (2011). Do bacteria differentiate between degrees of nanoscale surface roughness?. *Biotechnology Journal*, 6(9), 1103–1114. <https://doi.org/10.1002/biot.201100027>.
74. Gopal, J., Chun, S., & Doble, M. (2016). Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy towards disclosing mechanism of bacterial adhesion on thermally stabilized titanium nano-interfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 27(8), 135. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5739-9>.
75. Reinoso, J. J., Rojo, M. M., Del Campo, A., Martin-Gonzalez, M., & Fernández, J. F. (2019). Highly efficient antimicrobial ceramics based on electrically charged interfaces. *ACS applied materials & interfaces*, 11(42), 39254–39262. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10690>.
76. Williamson, R. S., Disegi, J., Janorkar, A. V., Griggs, J. A., & Roach, M. D. (2015). Effect of duty cycle on the crystallinity, pore size, surface roughness and corrosion resistance of the anodized surface on titanium. *Surface and Coatings Technology*, 277, 278–288. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.020>.
77. Pegalajar-Jurado, A., Easton, C. D., Crawford, R. J., & McArthur, S. L. (2015). Fabrication of a platform to isolate the influences of surface nanotopography from chemistry on bacterial attachment and growth. *Biointerphases*, 10(1), 011002. <https://doi.org/10.1116/1.4913377>
78. Boyan, B. D., Lotz, E. M., & Schwartz, Z. (2017). Roughness and hydrophilicity as osteogenic biomimetic surface properties. *Tissue Engineering Part A*, 23(23-24), 1479–1489. <http://doi.org/10.1089/ten.tea.2017.0048>.
79. Gopal, J., Tata, B. V. R., George, R. P., Muraleedharan, P., & Dayal, R. K. (2008). Biofouling control of titanium by microroughness reduction. *Surface engineering*, 24(6), 447–451. <https://doi.org/10.1179/174329408X326344>.
80. Athanassiou, A., Fragouli, D., Bayer, I., Netti, P., Rizzello, L., Pompa, P.P. (2014). *Soft Matter Composites Interfacing with Biomolecules, Cells, and Tissues*. In: Cingolani, R. (eds) *Bioinspired Approaches for Human-Centric Technologies*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-04924-3_2.

81. Etxeberria, M., Escuin, T., Vinas, M., & Ascaso, C. (2015). Useful surface parameters for biomaterial discrimination. *Scanning*, 37(6), 429–437. <https://doi.org/10.1002/sca.21232>.
82. Hunt, A. P., & Parry, J. D. (1998). The effect of substratum roughness and river flow rate on the development of a freshwater biofilm community. *Biofouling*, 12(4), 287–303. <https://doi.org/10.1080/08927019809378361>.
83. Teoh, G. H., Ooi, B. S., Jawad, Z. A., & Low, S. C. (2021). Impacts of PVDF polymorphism and surface printing micro-roughness on superhydrophobic membrane to desalinate high saline water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105418. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105418>.
84. Yang, W. J., Neoh, K. G., Kang, E. T., Teo, S. L. M., & Rittschof, D. (2014). Polymer brush coatings for combating marine biofouling. *Progress in Polymer Science*, 39(5), 1017–1042. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.02.002>.
85. Gradov, O. V., Gradova, M. A., Maklakova, I. A., Popov, A. A., and Varian, I. (2024). Applications of composite microfluidic systems and micro total analysis systems (μ TAS) for monitoring the state of natural soils, swamps or wetlands: Biodegradable polymers of the μ TAS chip moldings as sensor layers for weathering estimations. *Hydraulic and Civil Engineering Technology IX*, 62, 1439–1448. <http://dx.doi.org/10.3233/ATDE241145>.
86. Gradov, O. V. (2025). Soil plastisphere species and infectious diseases. In: European Congress on Infectious Diseases and Microbiology (April 14-15, 2025; Rome, Italy). Rome, Italy: C2P Rome, p. 49. <http://dx.doi.org/10.54985/peeref.2505a1467782>.
87. Gradov, O. V. (2022). Towards comprehensive environmental studies of the physiology and biochemistry of microorganisms based on mass spectrometric decoding of coupled interspecific and populational processes in the frameworks of the geochemical ecology on a chip. In: *3rd International Webinar on Mass Spectrometry & Analytical Techniques (April 18 - 19, 2022 | Virtual Event)*, Greenville, USA: CRG, p. 14–15. <http://dx.doi.org/10.54985/peeref.2505a2345806>.
88. Hasan, N., Gopal, J., & Wu, H. F. (2014). Surface pretreatment effects on titanium chips for the adhesion of pathogenic bacteria in the MALDI-TOF MS. *Applied surface science*, 314, 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.045>.
89. Orekhov, F. and Gradov, O. (2022). Automated soil microbiology using lensless and LDI MS imaging with buried slides. *Smart Innovation, Systems and Technologies*, 247, 471–479. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3844-2_43.
90. Orekhov, T. K. and Gradov, O. V. (2023). From desolvation-induced self-organization on the MALDI anchor target chip surfaces to laser-induced self-organization in MALDI techniques: correlation-spectral analysis and complex wavelet analysis of tsiographic spots on the anchor chips. *Materials Technology Reports*, 1(1), 124–134. <https://doi.org/10.59400/mtr.v1i1.124>.
91. Orekhov, F. K. and Gradov, O. V. (2023). Target chip based single-cell biotyping and telemetric bioluminescence lensless microscopy of the buried sandwich-slides as a novel way for measurement, mapping and molecular imaging of biodegradation / biofouling of plastic surfaces in real soils. *Advances in Transdisciplinary Engineering*, 38, 417–425. <http://dx.doi.org/10.3233/ATDE230317>.



Импортозамещение в области химических и биологических технологий

УДК 547.854.7: 615.451.232: 543.054.2/.9

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26101

Анализ перспектив синтеза и применения новых противомикробных субстанций на основе тиетанилированного урацила**А. С. Мельников¹✉, С. А. Мещерякова¹, А. К. Булгаков¹, Д. А. Мунасипова¹**

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Россия, e-mail: melnikus@yandex.ru

поступила в редакцию: 17.01.2026 г.; после доработки: 20.02.2026 г.; принята в печать: 25.02.2026 г.

Аннотация – Обобщены данные синтеза новых гидразонпроизводных N^1 -(2-оксопропил)- N^3 -(1-оксотетанил, 1,1-диоксотетанил)-6-метилурацила, и скрининг их противомикробной активности. Оксопропил- и гидразонпроизводные синтезировали по разработанным нами методикам, которые получены на основе реакции алкилирования исходных N^3 -тиетанилированных модификаций 6-метилурацила с 1,5 кратным избытком 1-хлорпропан-2-она. Реакции осуществляли в среде ацетона или ацетонитрила, в зависимости от степени окисления атома серы, в тиетановом фрагменте. Для синтезированных соединений, предварительно проводили скрининг биологической активности *in silico*. Кроме того, проведен анализ биологической доступности и проанализирован экономический аспект синтеза в расчёте на один грамм вещества в сравнении с запатентованным препаратом цефтриаксон. Анализ противомикробной активности *in vitro*, осуществляли по стандартным методикам микробиологических исследований. Выявлены новые соединения, которые проявляют противомикробную активность широкого спектра, показатели минимальной ингибирующей концентрации которой превышают значения для цефтриаксона.

Ключевые слова: синтез органических веществ, урацил, тиетан, цефтриаксон, противомикробная активность, применение новых субстанций.

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

UDC 547.854.7: 615.451.232: 543.054.2/.9

DOI: 10.25514/CHS.2026.1.26101

Analysis of the prospects for the synthesis and application of new antimicrobial substances based on thietanylated uracil**Alexander S. Melnikov¹✉, Svetlana A. Meshcheryakova¹,
Aidar K. Bulgakov¹, and Diana A. Munasipova¹**

¹Bashkir State Medical University, Ufa, Russian Federation, e-mail: melnikus@yandex.ru

Received: January 17, 2026; Revised: February 20, 2026; Accepted: February 25, 2026

Abstract – Data on the synthesis of new hydrazone derivatives of N^1 -(2-oxopropyl)- N^3 -(1-oxothietanyl, 1,1-dioxothietanyl)-6-methyluracil and screening for their antimicrobial activity are

generalized. Oxopropyl- and hydrazone derivatives were synthesized using our own methods and obtained via the alkylation of the starting N^3 -thietanylated modifications of 6-methyluracil with a 1.5-fold excess of 1-chloropropan-2-one. The reactions were carried out in acetone or acetonitrile, depending on the oxidation state of the sulfur atom in the thietane fragment. The synthesized substances were preliminarily screened for biological activity *in silico*. In addition, a bioavailability analysis was implemented, and the cost of synthesis per gram was compared with the patented drug ceftriaxone. *In vitro* antimicrobial activity was analyzed using standard microbiological testing methods. New substances exhibiting broad-spectrum antimicrobial activity, with minimum inhibitory concentrations exceeding those of ceftriaxone, were identified.

Keywords: synthesis of organic substances, uracil, thietane, ceftriaxone, antimicrobial activity, use of new substances.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений изучения органических веществ, является синтез новых гибридных биологически активных субстанций [1, 2].

Синтетически модифицированные соединения, включающие гидразоновые и гетероциклические фармакофорные фрагменты [2, 3], широко известны в качестве: антибактериальных, антиоксидантных [4, 5], противогрибковых [6], противовирусных [7], иммуностимулирующих, иммуномодулирующих [8], противоопухолевых субстанций [9]. Имеют высокие показатели в тестах купирования патологических процессов в организме человека при болезни Альцгеймера [10], и гепатите С [11]. При этом данным соединениям характерна низкая токсичность, незначительные негативные побочные эффекты, лучшие фармакокинетические характеристики [2, 3, 4, 9, 10, 11].

Заметим, что значительный рост количества новых штаммов патогенной микробиоты резистентной к противомикробным препаратам, можно выделить как одну из важнейших проблем в микробиологии, здравоохранении, медицине, биоорганической и медицинской химии [12, 13]. Известно, что заражение резистентными штаммами микроорганизмов ведет, более чем в 50% случаев, к летальному исходу [14, 15].

Кроме того, высокий токсический индекс некоторых современных антибиотиков, формирует ограниченность их применения [16, 17]. В связи с этим поиск новых, гибридных по химической структуре, атоксичных противомикробных соединений является важным направлением исследований в органической, фармацевтической и медицинской химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новые оксопропилпроизводные тиетанилированного метилурацила синтезировали, согласно разработанным нами методикам [18]. Гидразонпроизводные получали конденсацией с гидразин гидратом в мольном соотношении 1:4, 2,4-динитрофенилгидразином, изониазидом мольном соотношении 1:1,5 (выбор гидразинов осуществляли на основе проявления противомикробной активности [19, 20]) Методика синтеза и спектральные

характеристики полученных соединений подробно описаны нами в предыдущих работах [2, 18]. Реакции проводили в асептических условиях.

Синтез осуществляли, предварительно оценив противомикробную активность синтезируемых соединений *in silico*, используя базу данных *PASS* онлайн платформы *Way2Drug* (Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича», Россия). Активность считали приемлемой при вероятности активности (P_a) $>0,3$ и вероятности инактивности (P_i) $<0,055$.

Общая схема синтеза гидразон и оксопропилпроизводных, представлена на рисунке 1.

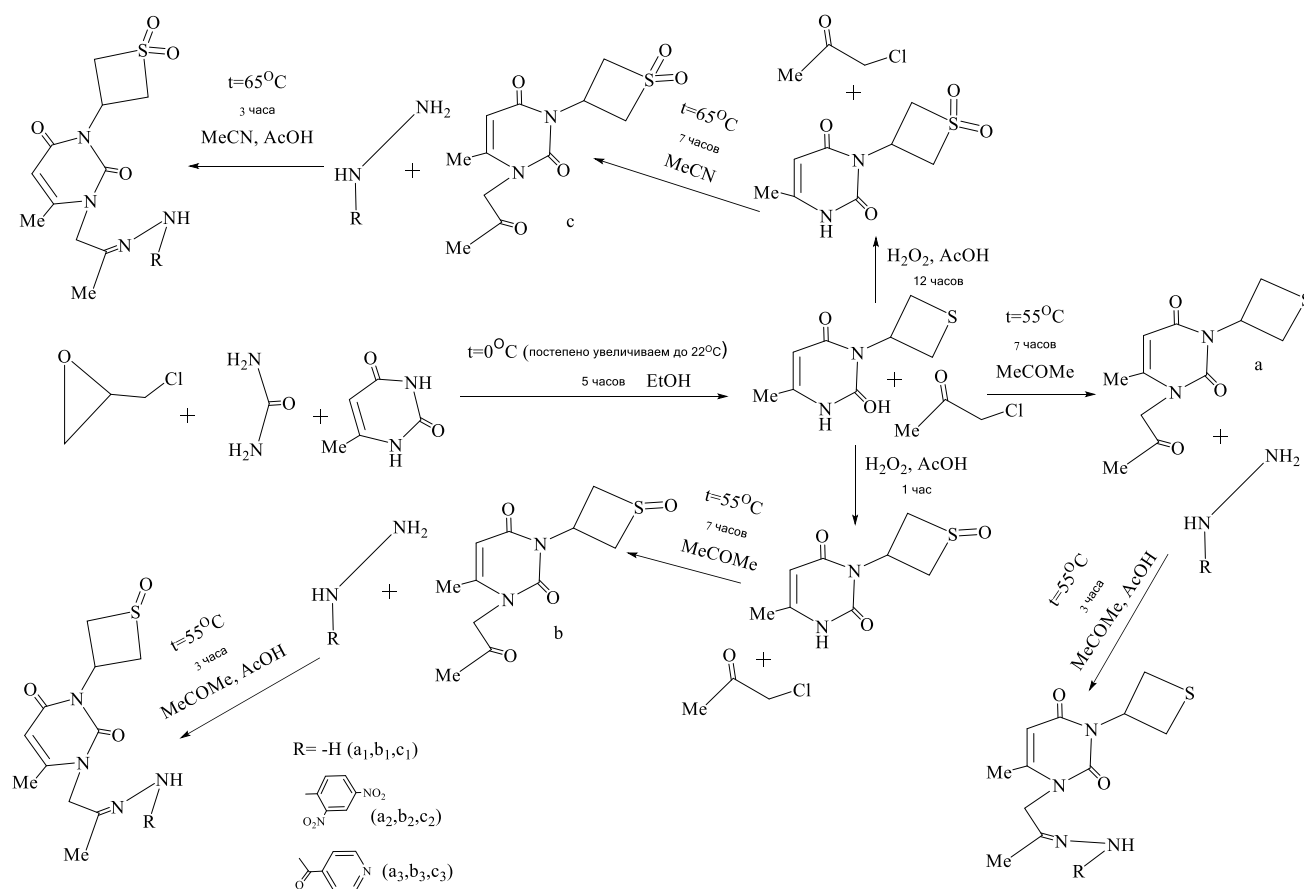


Рис.1. Общая схема синтеза гидразон и оксопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила (все реагенты коммерчески доступны).

Fig. 1. General scheme for the synthesis of hydrazone and oxopropyl derivatives of thietanylated 6-methyluracil (all reagents are commercially available).

Для анализа экономической составляющей перспектив синтеза новых противомикробных субстанций были выделены важнейшие элементы схемы синтеза цефтриаксона натрия, согласно патенту [21].

Общая схема синтеза цефтриаксона натрия представлена на рисунке 2.

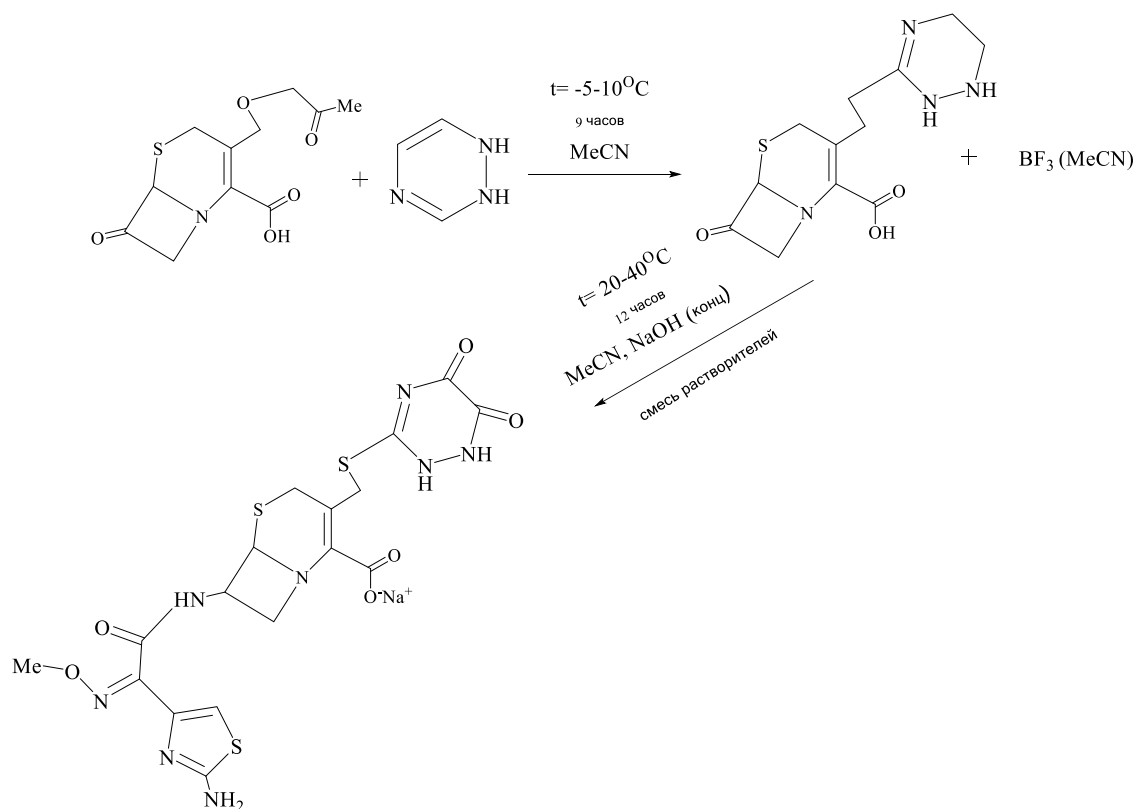


Рис. 2. Общая схема синтеза (6R, 7R)-7-[[2-амино-4-тиазолил] (метоксиимино) ацетил]амино]-8-оксо-3-[[1; 2; 5,6-тетрагидрохизол-2-метил-5,6-диоксо-1; 2,4-триазин-3-ил]сульфо]метил]-5-сульфо-1-азабицикло [4.2.0] динатриевая соль окт-2-ен-2-карбоновой кислоты – цефтриаксона натрия (все реагенты коммерчески доступные).

Fig. 2. General scheme of synthesis of (6R, 7R)-7-[[2-амино-4-тиазолил] (метоксиимино) ацетил]амино]-8-оксо-3-[[1; 2; 5,6-тетрагидрохизол-2-метил-5,6-диоксо-1; 2,4-триазин-3-ил]сульфо]метил]-5-сульфо-1-азабицикло [4.2.0] динатриевая соль окт-2-ен-2-карбоновой кислоты – sodium ceftriaxone (all reagents are commercially available).

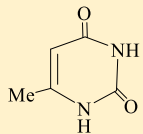
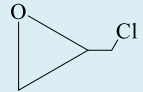
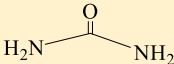
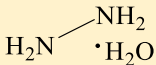
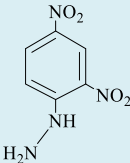
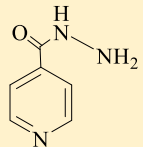
Физико-химические характеристики реагентов для синтеза новых производных тиазанилированного 6-метилурацила и цефтриаксона натрия представлены в таблице 1.

Экономический эффект определяли по средней цене за 1 г реагента по данным Топ-3 сайтов продажи химических реактивов (<https://chem-ex.ru/>, <https://chimmed.ru/>, <https://www.krezol.ru/>) в поисковой системе Яндекс (Яндекс, Россия). Дополнительно определяли общую сумму затрат на получение 1 г целевого вещества и проводили перерасчет на примерную рыночную стоимость, исходя из актуальной, на момент расчета, средней цены на 1 г цефтриаксона по данным Топ-3 сайтов продажи фармацевтических препаратов (<https://zdravcity.ru/>, <https://uteka.ru/>, <https://apteka.ru/>) в поисковой системе Яндекс (Яндекс, Россия).

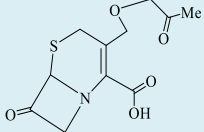
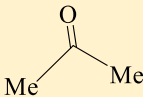
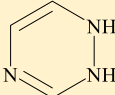
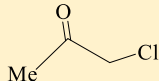
Биодоступность оценивали *in vitro*, согласно методике оценки метаболизма вещества [23], используя модельные среды желудочного (pH=2) и кишечного (pH=7,7) сока. Значение pH в модельных средах определяли с помощью лабораторного pH-метра Kelilong pH-98110 (Fujian Kelilong Electronics Co., Ltd., КНР).

Таблица 1. Базовые физико-химические свойства реагентов для синтеза гидразон и оксопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила и цефтриаксона натрия

Table 1. Basic physicochemical properties of reagents for the synthesis of hydrazone and oxopropyl derivatives of thietanylated 6-methyluracil and sodium ceftriaxone

№ п/п	*#Название реагента (производитель)	² *Структурная формула	³ *Температура кипения, °С	⁴ *Содержание воды на 1 л, %	⁵ *Плотность, г/мл, 20°С
1.	6-метилурацил 97% (ООО «Экотек», Россия)		273,19±0,115	0,063 [0,050–0,080]	1,220 (1,200–1,270)
2.	Эпихлоргидрин 99% (Acros Organics, Бельгия)		69,48±0,132	0,071 [0,060–0,090]	1,160 (1,050–1,380)
3.	Мочевина чда (ООО ТД «ХИММЕД», Россия)		173,66±0,211	0,072 [0,060–0,090]	1,330 (1,170–1,410)
4.	Этанол абсолютизированный чда (neoFroxx GmbH, Германия)	EtOH	78,41±0,118	0,090 [0,070–0,110]	0,780 (0,340–0,870)
5.	Гидразин гидрат 100% (64% гидразина) (Acros Organics, Бельгия)		119,72±0,109	0,110 [0,090–0,130]	1,050 (1,020–1,370)
6.	2,4-динитрофенилгидразин (Pharmaffiliates Analytics & Synthetics Private Ltd., Индия)		378,43±0,223	0,083 [0,070–0,100]	1,340 (1,270–1,430)
7.	Изониазид чистый (HiMedia Laboratories Private Ltd., Индия)		250,94±0,178	0,064 [0,050–0,080]	1,250 (1,220–1,300)

Продолжение таблицы 1.

8.	7-АСА 95-102% (7-аминоцефалоспоровая кислота) (Acros Organics, Бельгия)		571,46±3,754	0,051 [0,030–0,070]	1,640 (1,470–1,920)
9.	Ацетон хч фарм. (Merck KGaA, Германия)		56,21±0,104	0,026 [0,025–0,028]	0,730 (0,700–0,920)
10.	Ацетонитрил (Panreac, Испания)	Me—C≡N	81,65±0,125	0,025 [0,023–0,027]	0,700 (0,480–0,920)
11.	1,4,5-триазин (Henan Tianfu Chemical Co., Ltd, Кунтай)		114,12±0,069	0,074 [0,060–0,090]	1,310 (1,160–1,470)
12.	Гидроксид натрия гранулы очищенный (HiMedia Laboratories Private Ltd., Индия)	NaOH	1403 (дана согласно справочным данным)	0,001 [0,000–0,002]	2,140 (2,100–2,170)
13.	Пероксид водорода 35% чда (neoFroxx GmbH, Германия)	H ₂ O ₂	150,14±1,106	не обезвоживали	1,420 (1,400–1,470)
14.	Ледяная уксусная кислота (Panreac, Испания)	MeCOOH	117,41±1,240	не обезвоживали	1,040 (1,020–1,050)
15.	1-хлорпропан-2-он (хлорацетон) стабилизир., 96% (Acros Organics, Бельгия)		115,96±2,168	0,021 [0,017–0,025]	1,180 (1,170–1,210)

Примечание: *дано согласно документации поставщика, ^{2*}дана, согласно системе ИЮПАК, ^{3*}определено методом Вайсбергера в модификации Сиволобова, значения представлены в виде MD±σ [22], ^{4*}рассчитано после обезвоживания (прокаленный CaCl₂) и последующей фильтрации (данные представлены в виде MD [95% CI]), Me– группа (–CH₃) Et – этильная группа (–C₂H₅), ^{5*}для жидких веществ определено ареометром АНТ-2 990-1070 (АО «ГосНИИХиманалит», Россия), для кристаллических пикнометрическим методом (значения даны в виде М (Q1-Q3)).

Изучение противомикробной активности новых оксопропил и гидразонопропил производных осуществляли *in vitro* методом десятидозной диффузии в агар (рН 7.2-7.4) [24]. Тест-микроорганизмами послужили штаммы бактерий, депонированные в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Минздрава России из коллекции кафедры микробиологии и вирусологии Башкирского государственного медицинского университета: *Escherichia coli* (цистит, пиелонефрит, простатит), *Enterobacter cloacae* (некротический энтероколит, менингит), *Klebsiella aerogenes* (уретрит, риносклерома), *Proteus vulgaris* (гастрит, колиэнтерит), *Klebsiella pneumoniae* (пневмония, абсцесс печени), *Pseudomonas aeruginosa* (сепсис), *Staphylococcus aureus* (сепсис, гангрена, ангина, гайморит), *Streptococcus pyogenes* (скарлатина, гломерулонефрит). Исследуемые потенциально активные соединения взвешивали 200 мг и растворяли в 1 мл диметилсульфоксида (DMSO). Растворы двукратно разбавляли мясопептонным бульоном до конечной концентрации 0.4 мг/мл.

Тест-микроорганизмы использовались в виде суспензии вегетативных клеток, соответствующей стандарту мутности 0.5 по McFarland [25], в объеме $2.0 \cdot 10^6$ КОЕ/мл.

Для уменьшения колебаний во времени внесения исследуемых веществ и контроля, чашки Петри с культурами микроорганизмов, после внесения веществ, выдерживали в течение 1-2 часов при комнатной температуре. Затем, инкубировали в течение 20 ч при 37°C, рост контролировали визуально. Зоны угнетения измеряли с точностью до 0.1 мм оптическим измерителем зон ингибирования Haloes Caliper IUL (*IUL Instruments, Испания*).

Самая низкая концентрация (максимальное разведение), необходимая для остановки роста бактерий, рассматривалась как минимальная ингибирующая концентрация (МИК).

Статистическую обработку результатов проводили с использованием лицензионной программы StatTech v. 4.7.2 (*ООО "Статтех", Россия*). Количественные показатели оценивались на предмет соответствия нормальному распределению с помощью критерия Шапиро-Уилка. Критерии Краскела-Уоллиса и Данна с поправкой Холма (p) использовали для оценки достоверности и репрезентативности характеристик. Для средних показателей рассчитывались границы 95% доверительного интервала (95% CI) по методу Клоппера-Пирсона, с использованием онлайн-сервиса Learnabout Electronics (*Eric Coates MA BSc, Соединённое Королевство*). Статистически значимыми считались различия при $p < 0,05$ [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования проведена оценка противомикробной активности, синтезированных соединений и цефтриаксона *in silico*, дополнительно определена биодоступность. Синтезированные соединения были разделены на две группы по внедренному фрагменту: группа А – оксопропилпроизводные тьетанилированного 6-метилурацила, группа В –

гидразонопропилпроизводные тиетанилированного 6-метилурацила; цефтриаксон (АО «Биохимик», Россия) рассматривали как контрольный образец.

Отметим, что исследуемые вещества и контрольный образец имеют некоторые различия в механизмах действия. Исследуемые соединения содержат урациловый фрагмент и гидразоновую систему, которые ингибируют ферментативные системы дыхательной цепи и энергообмена микроорганизмов. Кроме того, подобного рода соединения способны интеркалироваться с дезоксирибонуклеиновой кислотой, что приводит к невозможности размножения патогенной микробиоты [27]. Цефтриаксон, в свою очередь, как антибиотик высокоустойчивый к большинству β-лактамаз микроорганизмов, подавляет синтез клеточной стенки [28]. Подобный механизм действия цефтриаксона является причиной частого возникновения резистентности микроорганизмов к его воздействию [28], что позволяет нам проводить сравнение антибактериальной активности синтезированных нами соединений и цефтриаксона, не учитывая различия в механизмах действия. Результаты оценки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Данные оценки противомикробной активности *in silico* и биодоступности новых гидразон и оксипропилпроизводных метилурацила в сравнении с цефтриаксоном.

Table 2. *In silico* evaluation of antimicrobial activity and bioavailability of new hydrazone, oxopropyl derivatives of methyluracil in comparison with ceftriaxone.

Исследуемые субстанции		*P _a	*P _i	*Растворимость, мг/л [95 % CI]	
				Модель желудочного сока pH=2	Модель кишечного сока pH=7,7
Группа А	a	0,006	0,005	34,41 [31,50–37,32]	59,37 [56,49–62,25]
	b	0,011	0,005	28,36 [25,48–31,24]	55,10 [52,32–57,88]
	c	0,019	0,005	45,17 [42,29–48,05]	14,22 [10,12–18,32]
Группа В	a ₁	0,006	0,005	21,47 [21,32–21,62]	50,44 [50,31–50,57]
	b ₁	0,012	0,005	22,14 [22,02–22,26]	44,71 [44,60–44,82]
	c ₁	0,016	0,005	36,17 [36,05–36,29]	13,25 [13,12–13,38]
	a ₂ [#]	0,602	0,005	20,48 [20,34–20,62]	53,05 [52,93–53,17]
	b ₂ [#]	0,554	0,008	18,12 [18,01–18,23]	48,04 [47,89–48,19]
	c ₂ [#]	0,597	0,005	31,39 [31,15–31,64]	60,92 [60,79–61,05]
	a ₃	0,383	0,054	14,77 [14,61–14,93]	55,61 [55,45–55,77]
	b ₃ [#]	0,638	0,008	21,59 [21,32–21,86]	59,59 [59,45–59,73]
c ₃	0,410	0,037	16,22 [16,04–16,42]	49,35 [49,24–49,46]	
Цефтриаксон (контроль)		0,309	0,031	19,21 [19,07–19,35]	52,17 [52,03–52,31]

Примечание: *вертикальные различия статистически достоверны (p < 0,05), # – обозначает наиболее активные вещества, темно-синяя маркировка – обозначает данные биодоступности, полученные нами в предыдущем исследовании [29], красная маркировка – впервые полученные данные о биодоступности; сиреневая маркировка – показывает максимальную потенциальную активность.

Данные таблицы 2 демонстрируют, что наибольшая вероятность активности характерна для гидразонпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила, содержащих 2,4-динитрогидразоновый фрагмент. Отметим, что потенциальная активность превышает контрольный образец на 194,8 [194,07–195,53] % (a_2), 183,4 [182,67–184,13] % (b_2), 193,2 [192,46–193,94] % (c_2). Следует учитывать, что вероятность активности, выявленная *in silico*, в ряде случаев может отличаться от реальных биологических эффектов, однако, данный метод позволяет выявить спектр потенциально активных паттернов для углубленного изучения. Наиболее активной субстанцией является гидразонопроизводное, содержащее изониазидный фрагмент, потенциальная активность которого превышает контрольный образец на 200,06 [199,32–200,80] %.

Полученные в модельных средах данные биодоступности требуют дополнительных исследований *in vivo*, однако позволяют сделать вывод о близости показателей фармакокинетического профиля исследуемых соединений с контрольным препаратом.

Для оценки экономической составляющей синтеза все соединения разделили на четыре группы: группа А – оксопропилпроизводные тиетанилированного 6-метилурацила (общая группа, поскольку средняя цена отличается только наличием пероксида водорода, необходимого на окисление тиетанового цикла), группа В – гидразонопропилпроизводные тиетанилированного 6-метилурацила (дополнительно разделена на три группы по добавленному реагенту: 1 – гидразин гидрат, 2 – 2,4-динитрофенилгидразин, 3 – изониазид), цефтриаксон (АО «Биохимик», Россия) аналогично рассматривали как контрольный образец.

Результаты оценки экономической перспективы синтеза новых противомикробных субстанций приведены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение характеристик средней стоимости синтеза 1 г вещества и цены за 1 грамм синтезированного вещества для цефтриаксона и новых производных 6- метилурацила

Table 3. Comparison of reagent price characteristics and the price per 1 gram of synthesized substance for ceftriaxone and new derivatives of 6-methyluracil

Исследуемые субстанции		*Общая средняя стоимость реагентов для получения 1 г, руб./г [95 % CI]	*Средний процент выгоды в сравнении с контролем, % [95 % CI]	*Средняя стоимость розничной продажи 1 г вещества в перерасчете на контроль, руб./г [95 % CI]
Группа А		523,44 [430,18–616,70]	144 [138,16–149,84]	0,65 [0,56–0,74]
Группа В	1	537,69 [476,72–598,66]	148 [142,16–153,84]	0,67 [0,58–0,76]
	2	556,19 [503,05–609,33]	153 [147,16–158,84]	0,69 [0,60–0,78]
	3	559,57 [507,47–611,67]	154 [148,16–159,84]	0,69 [0,60–0,78]
Цефтриаксон (контроль)		36250,00 [35037,30–37372,70]	-	45 [40,95–49,05]

Примечание: *вертикальные различия статистически достоверны ($p < 0,05$).

Сравнение характеристик относительной стоимости за 1 г показало, что полученные нами противомикробные субстанции экономически значительно более выгодные. Подчеркнем, что наши расчеты не учитывают факторы масштабирования производства, издержки на дополнительную очистку и изготовление лекарственной формы, ресурс оборудования и прочие показатели, которые могут изменить конечную стоимость и средний процент выгоды.

Далее изучена противомикробная активность широкого спектра для новых соединений, обладающих наибольшей активностью (по прогнозу *in silico*), высокой биодоступностью и значительной экономической выгодой в сравнении с цефтриаксоном. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Противомикробная активность впервые синтезированных производных N³-(тиетанил, 1-оксотииетанил, 1,1-диоксотииетанил)-6-метилурацила в сравнении с цефтриаксоном

Table 4. Antimicrobial activity of newly synthesized N³-(thietanyl, 1-oxothietanyl, 1,1-dioxothietanyl)-6-methyluracil derivatives in comparison with ceftriaxone

Исследуемые микроорганизмы	Минимальная ингибирующая концентрация (МИК), мкг/мл				
	Исследуемые субстанции				
	a ₂ *	b ₂ *	c ₂ *	b ₃ *	d*
<i>Escherichia coli</i>	3,12	1,6	3,12	0,8	3,12
<i>Enterobacter cloacae</i>	0,8	3,12	0,8	0,8	3,12
<i>Klebsiella aerogenes</i>	3,12	3,12	3,12	0,8	3,12
<i>Proteus vulgaris</i>	0,8	0,8	3,12	0,8	3,12
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	3,12	1,6	0,8	0,8	0,8
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,6	3,12	3,12	1,6	0,8
<i>Staphylococcus aureus</i>	3,12	1,6	1,6	0,8	3,12
<i>Streptococcus pyogenes</i>	1,6	1,6	3,12	0,8	3,12

Примечание: *вертикальные и горизонтальные различия статистически достоверны (p < 0,05, p₁ < 0,05); красная маркировка – обозначает наиболее активную субстанцию; a₂ – 1-(2-(2-(2,4-динитрофенил(гидразоно)пропил)-6-метил-3-(тиетан-3-ил)урацил, b₂ – 1-(2-(2-(2,4-динитрофенил(гидразоно)пропил)-6-метил-3-(1-оксотииетан-3-ил)урацил, c₂ – 1-(2-(2-(2,4-динитрофенил(гидразоно)пропил)-6-метил-3-(1,1-диоксотииетан-3-ил)урацил, b₃ – N³-(1-(6-метил-3-(1-оксотииетан-3-ил)-2,4-диоксо-3,4-дигидропиримидин-1(2H)-ил)пропан-2-илиден)изоникотиногидразид, d – цефтриаксон.

Результаты анализа *in vitro* четко демонстрируют противомикробную активность субстанции, содержащей изониазидный фармакофорный фрагмент. Так в сравнении с контролем соединения b₃ имеет более низкие показатели МИК (в среднем на 25% [24,29–25,71] кроме синегнойной палочки), что свидетельствует о наличии значительной противомикробной активности.

Полученные нами результаты согласуются с данными других исследователей [20, 30] в области противомикробной активности гетероциклических соединений полусинтетического типа, однако нами был проведен комплексный анализ *in silico* и *in vitro* и доказана экономическая

выгода, что открывает более широкий спектр перспектив для дальнейшего исследования подобного рода субстанций.

Ограничения исследования

Внедрение синтезированных противомикробных субстанций в процесс промышленного производства и общественного применения требует дальнейших углубленных клинических исследований и анализа технологических характеристик синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении отметим, что синтезированные противомикробные субстанции имеют высокий потенциал как соединения отечественного производства, применяемые в качестве антибиотиков широкого спектра, с высокой биодоступностью и экономически более выгодные, чем современные запатентованные препараты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Van Quy Do.L., Van Hung L., Stolpovskaya N., Kruzhilin A., Olshannikova S., Holyavka M. et al. (2022) An Efficient Synthesis of Novel 4-Aryl-2-thioxo-3,4-dihydro-1H-pyrimido[1,2-a][1,3,5]triazin-6(2H)-ones and Their Antibacterial Activity. *MolBank*, 2022(3), 1417 <https://doi.org/10.3390/M1417>.
2. Мельников А. С., Мещерякова С. А., Катаев В. А., Хузин Д. Р. (2020) Синтез новых гидразонов на основе 6-метил-1-(2-оксопропил)-3- (тиетан-3-ил)пиримидин-2,4(1H,3H)-диона, проявляющих биологическую активность. *Медицинский вестник Башкортостана*, 15(6 (90)), 62–65.
3. Мельников А.С., Мещерякова С.А., Виноградова Ю.И., Назмиева К.А., Валиуллина З.А. (2024) Антиагрегационная и дезагрегационная активность новых серосодержащих производных урацила. *Медико-фармацевтический журнал «Пульс»*, 26(2), 104–109. <http://dx.doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2024-26-2-104-109>.
4. Fan Y. L., Ke X., Liu M. (2018) Coumarin-triazole Hybrids and Their Biological Activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 55(4), 791–802. <https://doi.org/10.1002/jhet.3112>.
5. Мещерякова С.А., Катаев В.А., Фаттахова И.Я., Николаева К.В, Булгаков А.К. (2015) Синтез и противомикробная активность ацетанилидов и ацетилгидразонов тиетанилпиримидин-2,4(1H,3H)-дионового ряда. *Химико-фармацевтический журнал*, 15(49 (9)), 28–31.
6. Петрова И. В., Катаев В. А., Мещерякова С. А., Николаева К.В., Мунасипова Д.А., Фархутдинов Р.Р.(2013) Биологические свойства новых производных урацила. *Медицинский вестник Башкортостана*, 8(6), 163–165.
7. Tratat C., Petrou A., Fesatidou M., Haroun M., Athina G., Venugopala K. et al. (2023) 5-Membered Heterocyclic Compounds as Antiviral Agents. *Curr Top Med Chem*, 23(7), 520–538. <https://doi.org/10.2174/1568026623666230325153927>.

8. Dejana N. N., Elshabrawy H. A., Bezerra Filho C. M., de Sousa D. P. (2021) Anticoronavirus and Immunomodulatory Phenolic Compounds: Opportunities and Pharmacotherapeutic Perspectives. *Biomolecules*, 11(8), 1254. <https://doi.org/10.3390/biom11081254>.
9. Ferreira P. MP., Sousa R. WR., Ferreira J. RO., Militão G. CG., Bezerra D. P. (2021) Chloroquine and hydroxychloroquine in antitumor therapies based on autophagy-related mechanisms. *Pharmacol Res*, 168:105582. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2021.105582>.
10. Prati F, De Simone A, Armirotti A, Summa M, Pizzirani D, Scarpelli R et al. (2015) 3,4-Dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-ones as the First Dual BACE-1/GSK-3 β Fragment Hits against Alzheimer's Disease. *ACS Chem Neurosci*, 6(10), 1665–1682. <https://doi.org/10.1021/acschemneuro.5b00121>.
11. LeCher J. C., Costa V. V., Rust L. N., Bassit L. C., Patel D., Rezaei S. et al. (2025) Combating yellow fever virus with 7-deaza-7-fluoro-2'-C-methyladenosine. *Antimicrob Agents Chemother*, 69(5), e0188924. <https://doi.org/10.1128/aac.01889-24>.
12. Griebhammer A., de la Cuesta-Zuluaga J., Müller P., Gekeler C., Homolak J., Chang H. et al. (2025) Non-antibiotics disrupt colonization resistance against enteropathogens. *Nature*, 644(8076), 497–505. <https://doi.org/10.1038/s41586-025-09217-2>.
13. Hu Y., Zhang Z. Y., Wang F., Zhuang K., Xu X., Liu D. S. et al. (2025) Effects of amoxicillin dosage on cure rate, gut microbiota, and antibiotic resistance in vonoprazan and amoxicillin dual therapy for *Helicobacter pylori*: a multicentre, open-label, non-inferiority randomised controlled trial. *Lancet Microbe*, 6(3), 100975. <https://doi.org/10.1016/j.lanmic.2024.100975>.
14. Ahmad N., Ali S., Abbas M., Fazal H., Saqib S., Ali A. et al. (2023) Antimicrobial efficacy of *Mentha piperata*-derived biogenic zinc oxide nanoparticles against UTI-resistant pathogens. *Sci Rep*, 13(1), 14972. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41502-w>.
15. Zubair M, Albalawi Y. (2025) The role of biogenic aluminium oxide nanoparticles (Al₂O₃ NPs) synthesised from *Solanum virginianum* L in combating microbial vaginal pathogens. *Sci Rep*, 15(1), 35446. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-19268-0>.
16. Paul N. P., Galván A. E., Yoshinaga-Sakurai K., Rosen B. P., Yoshinaga M. (2023) Arsenic in medicine: past, present and future. *Biomaterials*, 36(2), 283–301. <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00371-y>.
17. Eckmann C., Aghdassi S. JS., Brinkmann A., Pletz M., Rademacher J. (2024) Perioperative Antibiotic Prophylaxis—Indications and Modalities for the Prevention of Postoperative Wound Infection. *Dtsch Arztebl Int*, 121(7), 233–242. <https://doi.org/10.3238/arztebl.m2024.0037>.
18. Мельников А. С., Виноградова Ю. И., Мещерякова С. А. (2021) Синтез и анализ биологической активности новых гидразонопроизводных на основе 6-метилурацила, содержащих оксопиримидиновый цикл. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 3, 93–99.
19. Керемов А.Ф. (2023). Новые фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки*, 38(2), 109–116. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2023-38-2-109-116>.
20. Овчаренко Л. П., Компанцева Е. В., Ушакова В. А., Кузнецова Л. С. (2006). Обоснование состава и антимикробная активность гранул, содержащих изониазид и этамбутола гидрохлорид. *Вестник Волгоградского государственного медицинского университета*, 1(17), 55–59.
21. China Union Chempharma (Suzhou) Co Ltd (2012) Preparation method of ceftriaxone sodium. *Patent CN102702233A, Declared 18.05.2012. Published 03.10.2012.* (In Chinese).
22. Weissberger Ed. A. (1954) Technique of organic chemistry. Vol. 1. Physical methods of organic chemistry. *New York*, 3.
23. Школьников М.Н., Воронова Е.В. (2022) Оценка биодоступности флавоноидов с помощью теста «Растворение». *Вестник КрасГАУ*, 6(183), 194–203.
24. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV. 1.2.4. Методы биологического анализа. ОФС. ОФС.1.2.4.0010.18. <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie->

[14/1/1-2/1-2-4/opredelenie-antimikrobnoy-aktivnosti-antibiotikov-metodom-diffuzii-v-agar/](https://docs.cntd.ru/document/1200083430?marker=7D20K3)

(дата обращения 19.12.2025).

25. ГОСТ Р ИСО 20776-1-2010 Группа Р20. Клинические лабораторные исследования и диагностические тест-системы *in vitro**. Исследование чувствительности инфекционных агентов и оценка функциональных характеристик изделий для исследования чувствительности к антимикробным средствам. <https://docs.cntd.ru/document/1200083430?marker=7D20K3> (дата обращения 19.12.2025).
26. Баврина А. П. (2021). Современные правила применения параметрических и непараметрических критериев в статистическом анализе медико-биологических данных. *Медицинский альманах*, 1(66), 64–73.
27. Sykuła A, Łodyga-Chruścińska E, Garribba E, Kręgiel D, Dzeikala A, Klewicka E et al. (2022) From the Physicochemical Characteristic of Novel Hesperetin Hydrazone to Its In Vitro Antimicrobial Aspects. *Molecules*, 27(3), 845. <https://doi.org/10.3390/molecules27030845>.
28. Shimuta K, Ohama Y, Ito S, Hoshina S, Takahashi H, Igawa G et al. (2025) Emergence of Ceftriaxone-Resistant *Neisseria gonorrhoeae* Through Horizontal Gene Transfer Among *Neisseria* Species. *J Infect Dis.*, 232(1), 152–161. <https://doi.org/10.1093/infdis/jiaf008>.
29. Мельников А. С., Мещерякова С. А. (2025) Анализ условий синтеза новых N^1 -оксопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки*, 40(2), 75–84. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2025-40-2-75-84>.
30. Самотруева М. А., Старикова А. А., Башкина О. А., Цибизова А. А., Борисов А. В., Мережкина Д. В. и др. (2023) Биохимические основы антимикробной активности производных хиназолинона в свете представлений об особенностях химической структуры и способах связывания с молекулами-мишенями. *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*, 510(1), 3–27, <https://doi.org/10.31857/S2686953522600672>.

References:

1. Van Quy, Do.L, Van Hung, L., Stolpovskaya, N., Kruzhilin, A, Olshannikova, S., Holyavka, M... & Shikhaliev Kh. S. (2022) An Efficient Synthesis of Novel 4-Aryl-2-thioxo-3,4-dihydro-1H-pyrimido[1,2-a][1,3,5]triazin-6(2H)-ones and Their Antibacterial Activity. *MolBank*, 2022(3), 1417 <https://doi.org/10.3390/M1417>.
2. Mel'nikov, A. S., Meshcheryakova, S. A., Katayev, V. A., & Khuzin, D. R. (2020) Synthesis of new hydrazones based on 6-methyl-1-(2-oxopropyl)-3-(thietan-3-yl)pyrimidin-2,4(1H,3H)-dione, exhibiting biological activity. *Bashkortostan Medical Journal*, 15(6 (90)), 62–65. (in Russ.).
3. Mel'nikov, A.S., Meshcheryakova, S.A., Vinogradova, YU.I., Nazmiyeva, K.A., & Valiullina, Z.A. (2024) Anti-aggregation and disaggregation activity of new sulfur-containing uracil derivatives. *Medical & Pharmaceutical Journal «Pulse»*, 26(2), 104–109. <http://dx.doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2024-26-2-104-109> (in Russ.).
4. Fan, Y. L., Ke, X., & Liu, M. (2018) Coumarin-triazole Hybrids and Their Biological Activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 55(4), 791–802. <https://doi.org/10.1002/jhet.3112>.
5. Meshcheryakova, S.A., Katayev, V.A., Fattakhova, I.YA., Nikolayeva, K.V., & Bulgakov, A.K. (2015) Synthesis and antimicrobial activity of acetanilides and acetylhydrazones of the thietanylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione series. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 15(49 (9)), 28–31. (in Russ.).
6. Petrova, I. V., Katayev, V. A., Meshcheryakova, S. A., Nikolayeva, K.V., Munasipova, D.A., & Farkhutdinov, R.R. (2013) Biological properties of new uracil derivatives. *Bashkortostan Medical Journal*, 8(6), 163–165. (in Russ.).

7. Tratat, C., Petrou, A., Fesatidou M., Haroun, M., Athina, G., Venugopala, K. & Chemali, J. (2023) 5-Membered Heterocyclic Compounds as Antiviral Agents. *Curr Top Med Chem*, 23(7), 520–538. <https://doi.org/10.2174/1568026623666230325153927>.
8. DeJani, N. N., Elshabrawy, H. A., Bezerra, Filho C. M., & de Sousa, D. P. (2021) Anticoronavirus and Immunomodulatory Phenolic Compounds: Opportunities and Pharmacotherapeutic Perspectives. *Biomolecules*, 11(8), 1254. <https://doi.org/10.3390/biom11081254>.
9. Ferreira, P. MP., Sousa, R. WR., Ferreira, J. RO., Militão, G. CG., & Bezerra, D. P. (2021) Chloroquine and hydroxychloroquine in antitumor therapies based on autophagy-related mechanisms. *Pharmacol Res*, 168:105582. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2021.105582>.
10. Prati, F., De Simone, A., Armirotti, A., Summa, M., Pizzirani, D., Scarpelli, R., ... & Bolognesi, M. L. (2015) 3,4-Dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-ones as the First Dual BACE-1/GSK-3 β Fragment Hits against Alzheimer's Disease. *ACS Chem Neurosci*, 6(10), 1665–1682. <https://doi.org/10.1021/acschemneuro.5b00121>.
11. LeCher, J. C., Costa, V. V., Rust, L. N., Bassit, L. C., Patel, D., Rezaei, S...& Schinazi, R F. (2025) Combating yellow fever virus with 7-deaza-7-fluoro-2'-C-methyladenosine. *Antimicrob Agents Chemother*, 69(5), e0188924. <https://doi.org/10.1128/aac.01889-24>.
12. Griebhammer, A., de la Cuesta-Zuluaga, J., Müller, P., Gekeler, C., Homolak, J., Chang, H... & Maier, L. (2025) Non-antibiotics disrupt colonization resistance against enteropathogens. *Nature*, 644(8076), 497–505. <https://doi.org/10.1038/s41586-025-09217-2>.
13. Hu, Y., Zhang, Z. Y., Wang, F., Zhuang, K., Xu, X., Liu, D. S...& Lu, NH (2025) Effects of amoxicillin dosage on cure rate, gut microbiota, and antibiotic resistome in vonoprazan and amoxicillin dual therapy for Helicobacter pylori: a multicentre, open-label, non-inferiority randomised controlled trial. *Lancet Microbe*, 6(3), 100975. <https://doi.org/10.1016/j.lanmic.2024.100975>.
14. Ahmad, N., Ali S., Abbas, M., Fazal, H., Saqib, S., Ali, A...& Sohail (2023) Antimicrobial efficacy of Mentha piperata-derived biogenic zinc oxide nanoparticles against UTI-resistant pathogens. *Sci Rep*, 13(1), 14972. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41502-w>.
15. Zubair ,M, & Albalawi, Y. (2025) The role of biogenic aluminium oxide nanoparticles (Al₂O₃ NP_s) synthesised from Solanum virginianum L in combating microbial vaginal pathogens. *Sci Rep*, 15(1), 35446. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-19268-0>.
16. Paul,N. P., Galván, A. E., Yoshinaga-Sakurai, K., Rosen, B. P., & Yoshinaga, M. (2023) Arsenic in medicine: past, present and future. *Biometals*, 36(2), 283–301. <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00371-y>.
17. Eckmann, C., Aghdassi, S. JS., Brinkmann, A., Pletz, M., & Rademacher, J. (2024) Perioperative Antibiotic Prophylaxis—Indications and Modalities for the Prevention of Postoperative Wound Infection. *Dtsch Arztebl Int*, 121(7), 233–242. <https://doi.org/10.3238/arztebl.m2024.0037>.
18. Mel'nikov, A. S., Vinogradova, YU. I., & Meshcheryakova, S. A. (2021) Synthesis and analysis of biological activity of new hydrazone derivatives based on 6-methyluracil containing an oxothietane ring. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 3, 93–99. (in Russ.).
19. Keremov, A.F. (2023). Novel phenylhydrazones based on 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya I: Yestestvennyye nauki*, 38(2), 109–116. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2023-38-2-109-116> (in Russ.).
20. Ovcharenko, L. P., Kompantseva, E. V., Ushakova, V. A., & Kuznetsova, L. S. (2006). Justification of the composition and antimicrobial activity of granules containing isoniazid and ethambutol hydrochloride. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta*, 1(17), 55–59. (in Russ.).
21. China Union Chempharma (Suzhou) Co Ltd (2012) Preparation method of ceftriaxone sodium. Patent CN102702233A, Declared 18.05.2012. Published 03.10.2012. (In Chinese).

22. Weissberger, Ed. A. (1954) Technique of organic chemistry. Vol. 1. Physical methods of organic chemistry. *New York*, 3.
23. Shkol'nikova, M.N., & Voronova, E.V. (2022) Evaluation of flavonoid bioavailability using the «Dissolution» test. *Vestnik KrasGAU*, 6(183), 194–203. (in Russ.).
24. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIV. 1.2.4. Metody biologicheskogo analiza. OFS. OFS.1.2.4.0010.18. <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-14/1/1-2/1-2-4/opredelenie-antimikrobnoy-aktivnosti-antibiotikov-metodom-diffuzii-v-agar/> (date of access 19.12.2025). (in Russ.).
25. GOST R ISO 20776-1-2010 Gruppya R20. Klinicheskiye laboratornyye issledovaniya i diagnosticheskiye test-sistemy in vitro*. Issledovaniye chuvstvitel'nosti infektsionnykh agentov i otsenka funktsional'nykh kharakteristik izdeliy dlya issledovaniya chuvstvitel'nosti k antimikrobnym sredstvam. <https://docs.cntd.ru/document/1200083430?marker=7D20K3> (date of access 19.12.2025). (in Russ.).
26. Bavrina, A. P. (2021). Modern rules for the application of parametric and nonparametric criteria in the statistical analysis of biomedical data. *Meditinskiy al'manakh*, 1(66), 64–73.
27. Sykuła, A, Łodyga-Chruścińska, E, Garribba, E, Kręgiel, D, Dzeikala, A, Klewicka, E ...& Piekarska-Radzik, L. (2022) From the Physicochemical Characteristic of Novel Hesperetin Hydrazone to Its In Vitro Antimicrobial Aspects. *Molecules*, 27(3), 845. <https://doi.org/10.3390/molecules27030845>.
28. Shimuta, K, Ohama, Y, Ito, S, Hoshina, S, Takahashi, H, Igawa, G ...& Ohnishi, M. (2025) Emergence of Ceftriaxone-Resistant *Neisseria gonorrhoeae* Through Horizontal Gene Transfer Among *Neisseria* Species. *J Infect Dis.*, 232(1), 152–161. <https://doi.org/10.1093/infdis/jiaf008>.
29. Mel'nikov, A. S., & Meshcheryakova, S. A. (2025) Analysis of the conditions for the synthesis of new *N*¹-oxopropyl derivatives of thietanylated 6-methyluracil. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Yestestvennyye nauki*, 40(2), 75–84. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2025-40-2-75-84> (in Russ.).
30. Samotrueva, M. A., Starikova, A. A., Bashkina, O. A., Tsibizova, A. A., Borisov, A. V., Merezhkina, D. V...& Ozerov, A.A. (2023) Biochemical basis of antimicrobial activity of quinazolinone derivatives in light of concepts of chemical structure features and methods of binding to target molecules. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, Materials Science*, 510(1), 3–27, <https://doi.org/10.31857/S2686953522600672> (in Russ.).