

ISSN 1816-9775 (Print)
ISSN 2541-8971 (Online)

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



Серия Химия. Биология. Экология

2020

Том 20

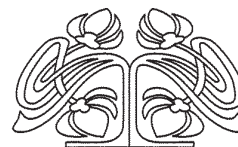
Выпуск 3



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2020 Том 20

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 3

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918, «Ученых записок СГУ» 1923–1962,
«Известий Саратовского университета. Новая серия» 2001–2004

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Синтез магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот и их применение для сорбции фенольных экотоксикантов 244

Капралова Т. С., Онучак Л. А., Кураева Ю. Г., Парийчук Н. В. Изучение комплексобразования летучих органических соединений с β -циклодекстрином и его производными в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа 254

Кулапина Е. Г., Чанина В. В. Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона 259

Шатунов В. М., Фокина А. И., Ашихмина Т. Я. Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией 268

Ядрова А. А., Шафигулин Р. В., Буланова А. В. Исследование сорбции бензимидазолов методом ВЭЖХ на модифицированных силикагелях и сверхсшитом полистироле 275

Сальменбаев С. Е., Нургайсинова Н. К., Умаров М. А. Использование гидроксидов и фторидов металлов для концентрирования и выделения изотопов самария из кислотных выщелатов почвы 284

Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Никитина А. С., Андреева Я. А. Расчет плотности для расплавов смесей LiF + NaF 290

Кузьмина Р. И., Ержанова Н. С., Кунашева З. Х. Физико-химические основы формирования структуры гипсовых вяжущих материалов 300

Никифоров И. А., Кривонос А. А., Никифоров А. И., Чесноков Е. А. Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов 308

Биология

Хумуд Б. М. Х., Юдакова О. И. Гормональная регуляция морфогенеза в культуре зрелых зародышей партеногенетической линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y) 315

Тучина Е. С., Корченова М. В., Светлакова А. В., Кордас К., Тучин В. В. Новые гипс-титановые композиты для антимикробного фотокаталитического воздействия на *Staphylococcus aureus* 324

Гергия Л. Г., Айба Э. А., Абрамова Л. М., Мустафина А. Н. Некоторые особенности биологии инвазионного вида *Conyza canadensis* (L.) Cronq. в Абхазии 332

Зинченко Е. М., Климова М. М., Хороводов А. П., Агранович И. М., Шариф А. Е., Терсков А. В., Дубровский А. И., Широков А. А., Мамедова А. Т., Блохина И. А., Лежнев Н. Д., Ромашенко А. В., Тучин В. В., Семячкина-Глушкова О. В. Изучение лимфодренажной функции мозга после открытия гематоэнцефалического барьера и во время медикаментозного сна 339

Экология

Космачева А. Г., Чеснокова С. М., Трифонова Т. А. Исследование влияния антибиотиков разных групп на нитрифицирующую активность дерново-подзолистой почвы методом лабораторного моделирования 352

Журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия «Химия. Биология. Экология» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (специальности: 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 03.01.02; 03.02.01; 03.02.04; 03.02.05; 03.02.08 (биологические науки))

Индекс издания в объединенном каталоге «Пресса России» 36013, раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия вузов». Журнал выходит 4 раза в год

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенева Елена Анатольевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Кочкаева Инна Анатольевна

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Певная Татьяна Константиновна

Адрес учредителя, издателя и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89

E-mail: izvestiya@info.sgu.ru

Подписано в печать 25.08.20.

Подписано в свет 31.08.20.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 13,71 (14,75).

Тираж 500 экз. Заказ 76-Т.

Цена свободная

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2020



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике (биологические науки), ботанике, зоологии, экологии, (по отраслям) (биологические науки), энтомологии.

Объем публикуемой статьи не должен превышать 16 страниц в формате MS Word для Windows.

Статья должна быть оформлена строго в соответствии с требованиями журнала и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи автору необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- текст статьи в электронном виде;
- два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

- на русском языке: индекс УДК, название статьи, имена, отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность, место работы/учебы (структурное подразделение, организация, почтовый адрес), город, страна, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и источники финансирования работы (если есть), список литературы;

- на английском языке: название статьи, имена (полностью), отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ORCID, место работы/учебы (организация, почтовый адрес организации), e-mail); аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования работы (если есть).

Требования к аннотации и библиографическому списку:

- аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 150–200 слов;

- в списке литературы должны быть указаны только процитированные в статье работы; ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <http://www.ichbe.sgu.ru/ru/ru/dlya-avtorov>.

Датой поступления статьи считается дата поступления ее окончательного варианта. Возвращенная на доработку статья должна быть прислана в редакцию не позднее чем через 3 месяца. Возвращение статьи на доработку не означает, что статья будет опубликована, после переработки она вновь будет рецензироваться. Материалы, отклоненные редколлегией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлегией серии: ichbe-sgu@yandex.ru; 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология». Website: <http://ichbe.sgu.ru>

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Synthesis of Magnetic Sorbents Based on Magnetite Nanoparticles and Humic Acids and Their Application for Sorption of Phenolic Ecotoxicants 244

Kapralova T. S., Onuchak L. A., Kuraeva Yu. G., Pariichuk N. V. The Study of the Complexation of Volatile Organic Compounds with β -cyclodextrin and Its Derivatives in Aqueous Solutions by Headspace Gas Chromatographic Analysis 254

Kulapina E. G., Chanina V. V. Modified Potentiometric Sensors of Various Types for Ceftriaxone Determination 259

Shatunov V. M., Fokina A. I., Ashikhmina T. Ya. Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration 268

Yadrova A. A., Shafigulin R. V., Bulanova A. V. The Investigation of Benzimidazoles' Sorption on Modified Silicagels and Hypercrosslinked Polystyrene by HPLC 275

Salmenbayev S. E., Nurgaysinova N. K., Umarov M. A. Pre-Concentration and Extraction of Samarium Isotopes by Precipitation of Slightly Soluble Hydroxides and Fluorides of Metals 284

Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Nikitina A. S., Andreeva Ya. A. Density Calculation for Mixture Melts of LiF + NaF 290

Kuzmina R. I., Yerzhanova N. S., Kunasheva Z. Kh. Physico-Chemical Principles of Structure Formation of Gypsum Binding Materials 300

Nikiforov I. A., Krivososov A. A., Nikiforov A. I., Chesnokov E. A. Application of Mathematical Model of Adsorber for the Development and Optimization of Adsorption Modes 308

Biology

Humood B. M. H., Yudakova O. I. Hormonal Regulation of Morphogenesis in the Culture of Mature Embryo in the Maize Parthenogenetic Line ATTM (bm, wx, y) 315

Tuchina E. S., Korchenova M. V., Svetlakova A. V., Kordas K., Tuchin V. V. New Gypsum-Titanium Composites for Antimicrobial Photocatalytic Action on *Staphylococcus aureus* 324

Gergia L. G., Aiba E. A., Abramova L. M., Mustafina A. N. Some Features of the Biology of Invasive Species *Conyza canadensis* (L.) Cronq. in the Abkhazia Republic 332

Zinchenko E. M., Klimova M. M., Khorovodov A. P., Agranovich I. M., Sharif A. E., Terskov A. V., Dubrovsky A. I., Shirokov A. A., Mamedova A. T., Blokhina I. A., Lezhnev N. D., Romashchenko A. V., Tuchin V. V., Semyachkina-Glushkovskaya O. V. The Study of Lymphatic Drainage Function of the Brain After Opening the Blood-Brain Barrier and During Drugged Sleep 339

Ecology

Kosmacheva A. G., Chesnokova S. M., Trifonova T. A. Study of the Effect of Antibiotics of Various Groups on the Nitrification Activity of Sod-podzolic Soil by the Method of Laboratory Modelling 352



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: Химия. Биология. Экология»**

Главный редактор

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)
Богатырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия),
Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)
Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)
Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)
Золотухин Вадим Викторович, доктор биологических наук, доцент (Ульяновск, Россия)
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и Республики Башкортостан (Уфа, Россия),
Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)
Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Никитина Валентина Евгеньевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук (Саратов, Россия)
Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)
Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Тольятти, Россия)
Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)
Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Саратов, Россия)
Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: Chemistry. Biology. Ecology»**

Editor-in-Chief – Gennady V. Shlyakhtin (Saratov, Russia)

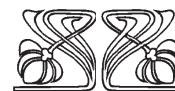
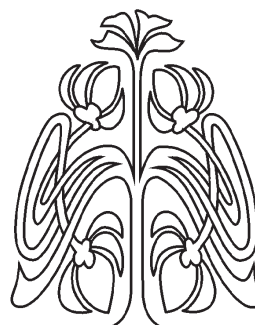
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Elena V. Glinskay (Saratov, Russia)

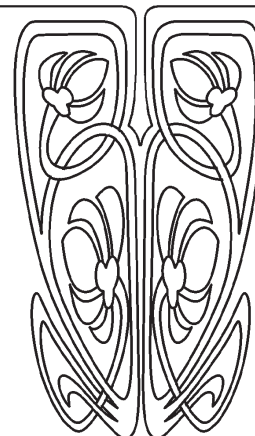
Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)
Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)
Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)
Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)
Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)
Irina Ju. Goryacheva (Saratov, Russia)
Lev A. Dykman (Saratov, Russia)
Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)
Vladimir M. Zacharov (Moscow, Russia)
Vadim V. Zolotuhin (Ulyanovsk, Russia)
Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)
Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)
Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)
Valentina E. Nikitina (Saratov, Russia)
Michail L. Oparin (Saratov, Russia)
Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)
Viktor V. Revin (Saransk, Russia)
Gennady S. Rozenberg (Toliaty, Russia)
Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





ХИМИЯ

УДК 543.05:547.56:691.175.746

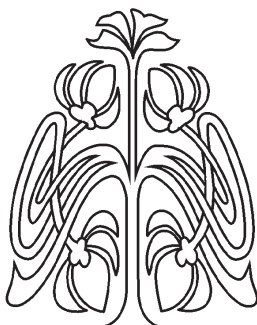
Синтез магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот и их применение для сорбции фенольных экотоксикантов

А. С. Губин, П. Т. Суханов, А. А. Кушнир

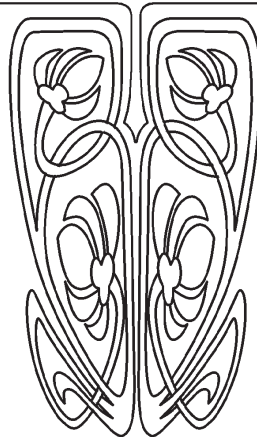
Губин Александр Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, goubinne@mail.ru

Суханов Павел Тихонович, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, pavel.suhanov@mail.ru

Кушнир Алексей Алексеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, kushnir_aleksei@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Методом гидротермального синтеза получены наночастицы Fe_3O_4 , поверхность которых была покрыта гуминовыми кислотами, выделенными из чернозема, сапропеля, торфа и бурого угля. Свойства полученных сорбентов изучали с применением ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, намагниченность насыщения устанавливали с применением вибрационного магнетометра. Максимальное содержание азотсодержащих групп установлено в гуминовых кислотах, полученных из сапропеля, минимальное – из бурого угля. Сорбционные свойства данных полимеров проверяли по отношению к 12 разным фенолам. Установлено, что максимальная эффективность сорбции достигается при pH 3–4. Степень извлечения максимальна для образца наночастиц, покрытых сапропелем, и составляет для фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2,4,6-тринитрофенола, гваякола, нонилфенола соответственно 61, 65, 65, 71, 79, 89, 68, 67, 64, 62, 60, 94 (при массе сорбента 0,05 г и объеме раствора 10 мл). Сорбционное равновесие для наиболее гидрофильных фенолов достигается за 30 мин, для гидрофобных – около 60 мин. Предельная сорбция исследуемых соединений на наиболее эффективном сорбенте ($Fe_3O_4@СП$) варьируется от 112 (для фенола) до 466 мг/г (для пентахлорфенола).

Ключевые слова: гуминовые кислоты, сорбция, фенол, магнитные наночастицы.

Поступила в редакцию: 10.12.2019 / Принята: 26.12.2019 / Опубликовано: 31.08.2020
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>

Введение

Применение природных соединений в качестве сорбентов является современным подходом к концентрированию, извлечению экотоксикантов или очистке природных сред от различных загрязнителей [1, 2]. Среди природных сорбентов наибольшее применение находят природные глины (монтмориллонит, каолинит, галлуазит), углеродные сорбенты и материалы на основе целлюлозы, лигнина, хитозана [3–5].



Отдельную группу составляют гуминовые кислоты (**ГК**) – вещества, присутствующие во многих природных объектах: в почве, торфе, буром угле, донных отложениях и сапропеле. ГК содержат в своем составе большое количество функциональных групп, большая часть из которых приходится на карбоксильные и гидроксильные (в основном фенольные) [6], также содержатся азотсодержащие функциональные группы, определяющие основные свойства ГК.

В современной экотоксикологии обычно применяют термин «приоритетные органические загрязнители» (*Priority Organic Pollutants*). Список данных загрязнителей разработан Национальным агентством по охране окружающей среды США (USEPA), аналогичный список установлен (*Watch Lists*) Европейским союзом [7]. Его значительную часть составляют фенолы (**ФЛ**), оказывающие разное действие в зависимости от положения и природы заместителей. Так, ФЛ и нитрофенолы (**НЛ**) проявляют общетоксическое действие, хлорфенолы (**ХФ**) помимо общетоксического характеризуются, как и большинство галогенпроизводных, еще и канцерогенным действием [8].

В последнее время особый интерес представляют алкилированные ФЛ (нонил- и октилфенолы) из-за сходства своей структуры с гормонами, в частности с 17-β-эстрадиолом. Попадание алкилфенолов в водные объекты часто приводит к эндокринным нарушениям (аномальное половое развитие) у рыб и других водных животных [9].

Для извлечения сорбента из матрицы анализа и ускорения массообмена обычно применяют сорбенты с магнитным ядром (наночастицы Fe_2O_3 и Fe_3O_4) [10]. Частицы Fe_3O_4 предпочтительны, поскольку характеризуются более высокой намагниченностью насыщения.

Наиболее распространенным способом получения наночастиц (**НЧ**) Fe_3O_4 является реакция соосаждения солей Fe^{3+} и Fe^{2+} растворами щелочей или аммиака. К преимуществам такого способа относится получение частиц размером менее 5 нм, а существенным недостатком – примеси гетита, получаемые при синтезе [11]. Другим подходом, нашедшим широкое применение, является гидротермальный синтез, при котором НЧ Fe_3O_4 получают под давлением из растворов солей в присутствии органических соединений [12]. Гидротермальный синтез более сложен в плане аппаратного оформления и требует применение реакторов, работающих под давлением, или автоклавов. Однако такой подход обеспечи-

вает во многих случаях отсутствие токсичных компонентов в реакционной смеси. Образуется магнетит достаточно высокой чистоты, а органические вещества распадаются до простейших неорганических компонентов – углекислого газа, воды, азота.

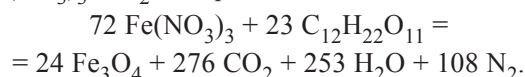
Материалы и методы

Для синтеза магнитных НЧ применяли нитрат железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ квалификации ос.ч. (БалтПромкомплект, РФ), глюкозу ч.д.а (Ленреактив, РФ). Гидротермальный синтез проводили в автоклаве AMAR (AMAR Equipments PVT, Индия). Для исследования размеров частиц и структуры сорбента применяли сканирующий (JEOL JSM 6510 LV) и просвечивающий (LIBRA 120 PLUS) электронный микроскоп в ЦКП Воронежского государственного университета, намагниченность насыщения измеряли на вибрационном магнитометре Microsene EV11 (Япония).

Синтез магнитного сорбента осуществляли в два этапа:

- получение наночастиц Fe_3O_4 ;
- покрытие НЧ гуминовыми кислотами, выделенными из природных источников.

Стадия 1. Наночастицы Fe_3O_4 получали гидротермальным способом из сахарозы и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Синтез проводили в автоклаве, куда помещали деионизированную воду, в которой растворяли $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Смесь нагревали до 250–280 °С при давлении около 14 атм в течение 4 ч. Синтезированные частицы Fe_3O_4 извлекали магнитом из автоклава.

Стадия 2. Синтезированные на стадии 1 НЧ помещали в колбу, заполненную бидистиллированной водой, нагретой до 90 °С, добавляли раствор гидроксида аммония до pH 10 и выделенные из природного источника ГК. Перемешивали в течение 3 ч. Частицы Fe_3O_4 , покрытые ГК, извлекали с помощью магнита.

Выделение гуминовых кислот проводили из бурого угля, сапропеля (озеро Чистое, Воронежская область), чернозема (Воронежская область) и торфа (Рязанская область) путем щелочной экстракции (далее – **БУ**, **СП**, **ЧЗ** и **ТФ** соответственно). Предварительно проводили декальцинирование образца соляной кислотой, далее добавляли 0,1 М раствор NaOH. Полученную смесь встряхивали, отстаивали, затем центрифугировали и подкисляли. Полученный осадок ГК промывали и высушивали.



Исследование свойств полученного сорбента проводили с применением ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, намагниченность насыщения устанавливали с применением вибрационного магнетометра (оборудование для синтеза и исследования свойств применялось аналогично работе [13]), содержание COOH- и OH-групп определяли по методу Бозма [14], количество азота – по методу Кьельдаля.

Сорбцию в статических условиях и десорбцию фенолов проводили по методике, приведенной в работе [15]. По полученным экспериментальным данным рассчитывали количественные характеристики: степени извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D , см³/г), сорбцию (a_p , ммоль/г) согласно уравнениям

$$R = 100 \times (c_0 - c) / c_0,$$

$$D = R / [(100 - R) m],$$

$$a_p = [(c_0 - c) \times V] / m,$$

где c_0 и c – концентрации определяемого соединения в исходном растворе до и после сорбции соответственно, ммоль/см³, V – объем водного раствора, см³ ($V = 10$ см³); m – масса сорбента, г ($m = 0,05 \pm 0,001$ г).

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре присутствовали максимумы около 576 (колебания связи C-O), 1030 (колебания связей O-H), 1210 и 1705 (колебания карбоксильных групп), а также 2841 и 2920 см⁻¹, характерные для CH₃- и CH₂-групп. Колебания азотсодержащих групп наиболее выражены у ЧЗ и СП в области 1600 – 1625 см⁻¹, у сорбента на основе БУ такие колебания выражены слабо.

Максимальное содержание азотсодержащих групп установлено в ГК, полученных из СП, минимальное – из БУ. В целом СП и ЧЗ содержат максимальное количество OH-, COOH-групп и азотсодержащих функциональных групп, ТФ занимает промежуточное положение, а БУ содержит минимальное количество функциональных групп, определяющих сорбционные свойства ГК.

XRD-спектр полученных НЧ магнетита содержит характеристические пики Fe₃O₄, соответствующие значениям относительных интенсивностей: (220), (311), (400), (422), (511) и (440). Результаты XRD согласуются с литературными данными [16].

Свойства синтезированных магнитных сорбентов на основе ГК приведены в табл. 1. Данные просвечивающей и сканирующей микроскопии представлены на рис. 1.

Таблица 1 / Table 1

Свойства магнитных сорбентов на основе гуминовых кислот
Properties of magnetic sorbents based on humic acids

| Наименование сорбента / Sorbent | Размер частиц сорбента, нм / Sorbent particle size, nm | Намагниченность насыщения сорбента, emu/g / Saturation magnetization, emu/g | Количество COOH-групп, ммоль/г / Amount of COOH-groups, mmol/g | Количество OH-групп, ммоль/г / Amount of OH-groups, mmol/g | Содержание азота, % / Nitrogen, % |
|---|--|---|--|--|-----------------------------------|
| Fe ₃ O ₄ @СП Fe ₃ O ₄ @SP | 25–47 | 54 | 2,82 | 8,17 | 4,3 |
| Fe ₃ O ₄ @ЧЗ Fe ₃ O ₄ @CHZ | 25–50 | 53 | 3,58 | 3,51 | 3,4 |
| Fe ₃ O ₄ @ТФ Fe ₃ O ₄ @P | 32–53 | 55 | 2,65 | 2,18 | 1,5 |
| Fe ₃ O ₄ @БУ Fe ₃ O ₄ @BC | 31–47 | 56 | 1,84 | 1,61 | 0,6 |

Намагниченность насыщения полученных наночастиц Fe₃O₄ составила 65 emu/g, сорбентов на основе ГК – 53–56 emu/g. Размер частиц Fe₃O₄, по данным просвечивающей микроскопии, составил 12–18 нм, размер частиц сорбентов – 25–53 нм, однако большая часть частиц образовывала агрегаты из 3–5 частиц, по данным сканирующей микроскопии, их размер составлял 60–150 нм. Удельная площадь сорбентов составила 61–77 м²/г.

В качестве объектов для изучения сорбции на ГК были выбраны 12 наиболее часто встречающихся в природных и сточных водах фенолов: фенол (ФЛ), 2-хлорфенол (2-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), 2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ), пентахлорфенол (ПХФ), 2-нитрофенол (2-НФ), 4-нитрофенол (4-НФ), 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), 2,4,6-тринитрофенол (2,4,6-ТНФ), гваякол (ГЛ), нонилфенол (НЛФ).

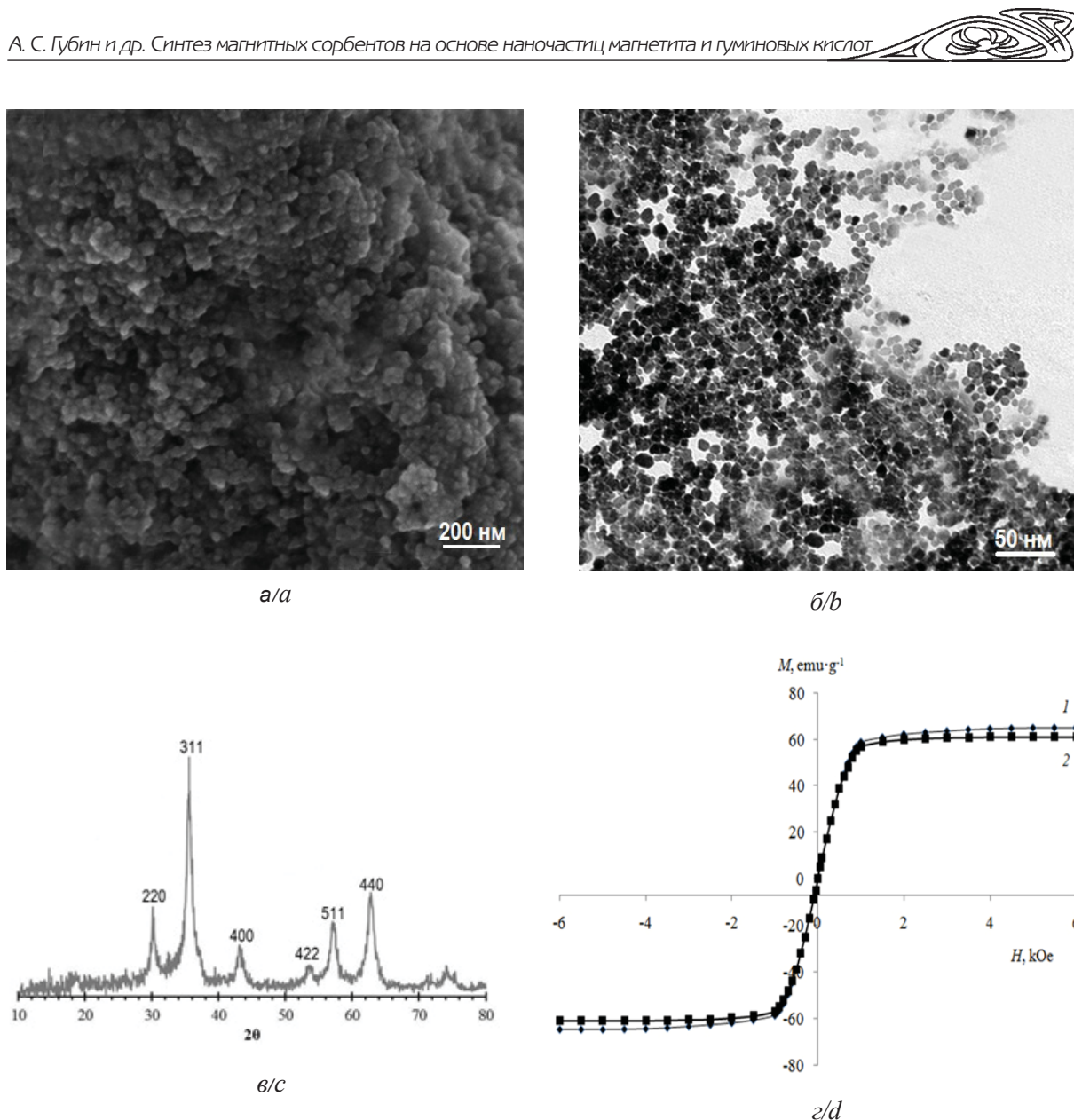


Рис. 1. Данные сканирующей микроскопии сорбента (а), просвечивающей микроскопии (б) наночастиц Fe₃O₄, XRD-спектр наночастиц Fe₃O₄ (в) и кривые намагниченности (г) (1 – Fe₃O₄, 2 – Fe₃O₄@СП)
 Fig. 1. SEM image of sorbent (a) and TEM image of Fe₃O₄ nanoparticles (b), XRD-spectra of Fe₃O₄ nanoparticles (c) and magnetization curves (d) (1 – Fe₃O₄, 2 – Fe₃O₄@СП)

Сорбцию фенолов магнитными сорбентами проводили из растворов с разными значениями pH от 3–11, соответствующими устойчивости магнитных частиц на основе ГК [17]. Установлено, что максимальная эффективность сорбции достигается при pH 3–4. При таких значениях pH большинство фенолов на 98–100% находится в молекулярной форме (по данным программы Marvin Sketch, <https://chemaxon.com/products/marvin>), наиболее предпочтительной для сорбции. При повышении pH эффективность сорбции существенно снижается (рис. 2), так как происходит ионизация OH-групп фенолов, и не

зависит от природы сорбента [15]. Более сильные кислоты (ФЛ, 4-НФ, 2-ХФ, 2,4,6-ТНФ) частично ионизированы уже в слабощелочной среде.

В целом степень извлечения изученных сорбатов (табл. 2) уменьшается по мере снижения параметра гидрофобности [параметр Ганча-Лео, (lgP)] в рядах сорбатов (в скобках приведены значения lgP, рассчитанные с помощью программы MarvinSketch):

НЛФ (5,74) > ПХФ (4,69) > 2,4,6-ТХФ (3,43) > > 2,4-ДХФ (2,88) > 4-НФ (1,81) ≈ 2-НФ (1,81) ≈ ≈ 2-ХФ (2,27) ≈ 4-ХФ (2,27) > 2,4-ДНФ (1,55) > > 2,4,6-ТНФ (1,49) > ГЛ (1,51) > ФЛ(1,67).

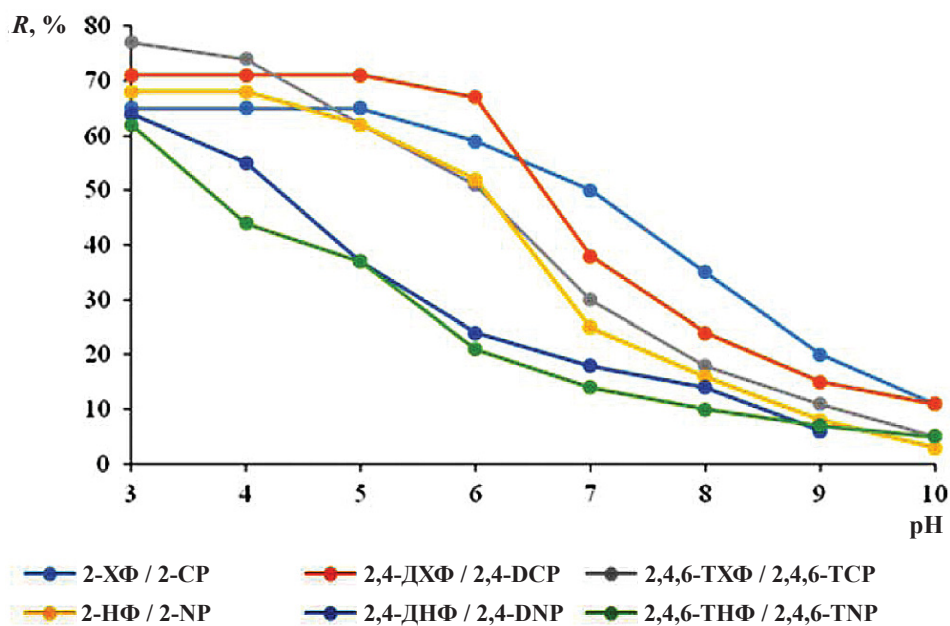


Рис. 2. Влияние pH среды на степень извлечения фенолов (R, %) (цвет online)
 Fig. 2. The effect of pH medium on the extraction degree of phenols (R,%) (color online)

Так, например, при сорбции сорбентом Fe₃O₄@СП максимальные степени извлечения достигнуты для наиболее гидрофобных ПХФ и НЛФ (более 89 и 94% соответственно), а наи-

меньшая – у ФЛ и ГК (более 61%), которые являются наиболее гидрофильными в ряду изучаемых соединений. Степени извлечения фенолов на магнитных сорбентах представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Степени извлечения фенолов при сорбции на магнитных сорбентах на основе гуминовых кислот (n = 3, P = 0.95)
 The extraction degrees of phenols with magnetic sorbents based on humic acids obtained from different sources (n = 3, P = 0.95)

| Сорбат / Sorbate | Степени извлечения, % / Extraction degree, % | | | |
|-----------------------|---|--|--|---|
| | Fe ₃ O ₄ @СП / Fe ₃ O ₄ @SP | Fe ₃ O ₄ @ЧЗ / Fe ₃ O ₄ @CHZ | Fe ₃ O ₄ @ТФ / Fe ₃ O ₄ @P | Fe ₃ O ₄ @БУ / Fe ₃ O ₄ @BC |
| ФЛ / PH | 61±2 | 52±2 | 49±2 | 47±2 |
| 2-ХФ / 2-CP | 65±2 | 56±2 | 53±2 | 50±2 |
| 4-ХФ / 4-CP | 65±1 | 57±2 | 53±2 | 51±2 |
| 2,4-ДХФ / 2,4-DCP | 71±2 | 62±2 | 57±2 | 56±2 |
| 2,4,6-ТХФ / 2,4,6-ТСП | 79±2 | 70±2 | 68±2 | 65±2 |
| ПХФ / PCP | 89±1 | 84±2 | 82±1 | 78±1 |
| 2-НФ / 2-NP | 68±2 | 56±2 | 52±2 | 50±2 |
| 4-НФ / 4-NP | 67±2 | 57±2 | 52±2 | 53±2 |
| 2,4-ДНФ / 2,4-DNP | 64±2 | 54±2 | 47±2 | 50±2 |
| 2,4,6-ТНФ / 2,4,6-TNP | 62±2 | 54±2 | 45±2 | 47±2 |
| ГЛ / GK | 60±3 | 56±2 | 52±2 | 49±2 |
| НЛФ / NLP | 94±1 | 89±1 | 87±1 | 85±1 |

Примечание. Здесь и далее в тексте (табл. 3 и рис. 3, 4) масса сорбента – 0,05 г, объем раствора – 10 см³.
 Note. Hereinafter in the text (Table 3 and Fig. 3, 4) the sorbent mass is 0.05 g and the solution volume is 10 cm³.



Для всех фенолов установлена линейная зависимость между коэффициентами распределения (D) и параметром гидрофобности ($\lg P$) (в скобках – коэффициенты корреляции):

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{БУ}: D = 201,2 \lg P - 184,4 (0.900)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ТФ}: D = 253,7 \lg P - 276,9 (0.915)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЧЗ}: D = 275,4 \lg P - 273,9 (0.911)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}: D = 613,2 \lg P - 819,6 (0.904)$$

Уменьшение наклона линейных зависимостей в ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЧЗ} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ТФ} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{БУ}$ обусловлено более сильными специфическими π - π -взаимодействиями между сорбируемыми соединениями и матрицей сор-

бента (угловой коэффициент при сорбции полимером $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$ наибольший) и донорно-акцепторными взаимодействиями между кислородом и азотом (в молекуле фенолов) и акцепторными фрагментами сорбентов [17]. Так, максимальное число гидроксильных и азотсодержащих групп, количество ОН-групп в $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$ в 2,5–5 раз больше, а азотсодержащих групп – в 1,3–5 раз больше, чем в остальных сорбентах (см. табл. 1).

Сорбционное равновесие при извлечении фенолов достигается за разное время – для наиболее гидрофильных фенолов за 30 мин, для гидрофобных фенолов около 60 мин (рис. 3).

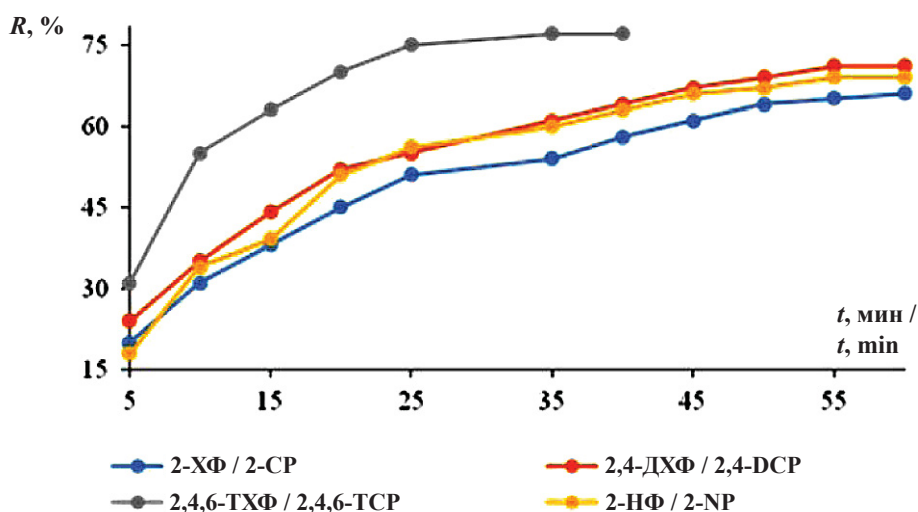


Рис. 3. Влияние времени достижения сорбционного равновесия (t , мин) на степень извлечения фенолов (R , %) (цвет online)

Fig. 3. The influence of the time to achieve sorption equilibrium (t , min) on the extraction degree of phenols (R , %) (color online)

Десорбция раствором NaOH (pH 10) достаточно быстро (15–20 мин) протекает для гидрофильных фенолов и медленно (до 60–80 мин) – для гидрофобных.

Предельная сорбция ($a_{\text{пр}}$) исследуемых соединений полученными в работе сорбентами представлена в табл. 3. Предварительно установлено [15], что изотермы принадлежат к классу Ленгмюра. Величины предельной сорбции на наиболее эффективном сорбенте ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$) варьируются от 112 мг/г (для ФЛ) до 466 мг/г (для ПХФ) и превосходят значения $a_{\text{пр}}$ при сорбции различными полимерными материалами [18–23]. Так, например, при сорбции ФЛ магнитным композитным наносорбентом сорбция более чем в 6 раз меньше [19], а 4-ХФ при сорбции биуглем, покрытым фульвокислотами, – в 1,2 раза меньше [20] по сравнению с $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$.

Заключение

Гидротермальный синтез магнетита из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в автоклаве позволяет получить наночастицы Fe_3O_4 размером 12–18 нм и намагниченностью насыщения 65 emu/g . Сорбенты на основе ГК и Fe_3O_4 характеризуются размерами 25–53 нм и намагниченностью насыщения 53–56 emu/g .

Среди ГК, выделенных из природных источников, наибольшим количеством функциональных групп и наибольшими величинами предельной сорбции характеризуются ГК из сапропеля и чернозема. Сорбенты на основе ГК бурого угля и торфа характеризуются меньшими степенями извлечения и величинами предельной сорбции. Для гидрофобных фенолов степени извлечения достигают 89–94%, для гидрофильных фенолов не превышают 65–68%.



Таблица 3 / Table 3

Величины предельной сорбции ($a_{\text{пр}}$, ммоль/г) фенолов магнитными сорбентами на основе гуминовых кислот, полученных из различных источников

The limiting sorption (a_{lim} , mmol/g) of phenols with magnetic sorbents based on humic acids obtained from different sources

| Сорбат / Sorbate | Величина предельной сорбции ммоль/г (мг/г) / Limiting sorption mmol/g (mg/g) | | | |
|-------------------------|--|---|---|--|
| | Fe ₃ O ₄ @СП Fe ₃ O ₄ @SP | Fe ₃ O ₄ @ЧЗ Fe ₃ O ₄ @CHZ | Fe ₃ O ₄ @ТФ Fe ₃ O ₄ @P | Fe ₃ O ₄ @БУ Fe ₃ O ₄ @BC |
| ФЛ / PH | 1,19 (112) | 1,02 (96) | 0,94 (89) | 0,87 (81) |
| 2-ХФ / 2-СР | 1,43 (184) | 1,22 (157) | 1,16 (149) | 1,05 (135) |
| 4-ХФ / 4-СР | 1,26 (162) | 1,15 (147) | 1,15 (147) | 1,10 (141) |
| 2,4-ДХФ / 2,4-DCP | 1,47 (240) | 1,38 (225) | 1,36 (222) | 1,32 (215) |
| 2,4,6-ТХФ / 2,4,6-ТСП | 1,62 (320) | 1,28 (253) | 1,26 (249) | 1,22 (241) |
| ПХФ / РСР | 1,99 (530) | 1,85 (492) | 1,77 (471) | 1,63 (434) |
| 2-НФ / 2-NP | 1,38 (191) | 1,26 (176) | 1,18 (164) | 1,16 (161) |
| 4-НФ / 4-NP | 1,67 (232) | 1,37 (189) | 1,32 (183) | 1,17 (162) |
| 2,4-ДНФ / 2,4-DNP | 1,68 (309) | 1,43 (263) | 1,33 (244) | 1,32 (243) |
| 2,4,6-ТНФ / 2,4,6 - TNP | 1,72 (394) | 1,46 (334) | 1,33 (305) | 1,28 (293) |
| ГЛ / GK | 1,34 (165) | 1,09 (135) | 0,99 (122) | 0,84 (104) |
| НЛФ / NLP | 2,12 (466) | 1,96 (431) | 1,81 (398) | 1,69 (372) |

Десорбция гидрофильных фенолов (фенола, моонитрофенолов, гваякола) раствором щелочи с поверхности происходит достаточно быстро – в среднем за 15–20 мин. Гидрофобные фенолы (полихлорфенолы, ди- и тринитрофенолы, нонилфенол) десорбируются значительно сложнее. Время десорбции составляет около 60 мин.

Список литературы

1. *Yadav V. B., Gadi R., Kalra S.* Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review // *Journal of Environmental Management*. 2019. Vol. 232. P. 803–817. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.120
2. *Akpomie K. G., Onyeabor C. F., Ezeofor C. C., Ani J. U., Eze S. I.* Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation // *Journal of African Earth Sciences*. 2019. Vol. 155. P. 118–123. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2019.04.013
3. *Bel Hadjltaief H., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Gálvez M. E., Ben Zina M.* Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay : Adsorption and photo-Fenton degradation processes // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21, № 3–4. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009
4. *Hu X., Jia L., Cheng J., Sun Z.* Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution : Preparation, characterization and adsorption mechanism // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 362. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.003
5. *Dos Santos J. M. N., Pereira C. R., Foletto E. L., Dotto, G. L.* Alternative synthesis for ZnFe₂O₄ / chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 131. P. 301–308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079
6. *Холодов В. А., Ярославцева Н. В., Константинов А. И., Перминова И. В.* Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // *Почвоведение*. 2015. Т. 48, № 10. С. 1222–1231. DOI: 10.1134/s1064229315100051
7. European Commission. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, C (2015) 1756 EU 2015/495 § (2015). URL: eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?url=CELEX:32015D0495&from=EN (дата обращения: 26.11.19).
8. *Vlastos D., Antonopoulou M., Konstantinou I.* Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells // *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 551–552. P. 649–655. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.043
9. *Sheikh I. A., Tayubi I. A., Ahmad E., Ganaie M. A., Bajjouh O. S., AlBasri S. F., Ibtihal M. J., Abdulkarim Beg M. A.* Computational insights into the molecular



- interactions of environmental xenoestrogens 4- tert -octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2,4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. Vol. 135. P. 284–291. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.10.005
10. Толмачева В. В., Аняри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 70, № 4. С. 339–356.
 11. Баранов Д. А., Губин С. П. Магнитные наночастицы : достижения и проблемы химического синтеза // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2009. Т. 1, № 1-2. С. 129–147.
 12. De Matteis L., Custardoy L., Fernander-Pacheco R. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol-gel synthesis // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, № 3. P. 451–456. DOI: 10.1021/cm202306z
 13. Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Проскуракова Е. Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91, № 10. С. 1431–1440. DOI: 10.1134/S1070427218100099
 14. Ланин С. Н., Рычкова С. А., Виноградов А. Е., Вирясов М. Б., Власенко Е. В., Ланина К. С., Нестеренко П. Н., Хохлова Т. Д. Кислотно-основные и адсорбционные свойства пористого микродисперсного детонационного наноалмаза // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 1. С. 63–77.
 15. Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Извлечение фенолов из водных сред с применением магнитных сорбентов, модифицированных гуминовыми кислотами // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 74, № 5. С. 338–346. DOI: 10.3103/S0027131419050055
 16. Liu X., Kaminski M. D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A. J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 306, № 2. P. 248–253. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.03.049
 17. Koesnarpadi S., Santosa S. J., Siswanta D., Rusdiarso B. Humic Acid coated Fe₃O₄ nanoparticle for phenol sorption // *Indones. J. Chem*. 2017. Vol. 17, № 2. P. 274–283. DOI: 10.22146/ijc.22545
 18. Суханов П. Т., Кушнир А. А. Сорбция нитрофенолов из водных сред полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 60, № 2. С. 117–123.
 19. Alharbi O. M. L. Sorption, kinetic, thermodynamics and artificial neural network modelling of phenol and 3-amino-phenol in water on composite iron nano-adsorbent // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 260. P. 261–269. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.104
 20. Wu Y., Chen B. Effect of fulvic acid coating on biochar surface structure and sorption properties towards 4-chlorophenol // *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 691. P. 595–604. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.501
 21. Radhika M., Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent–Kinetics and isotherm analysis // *J. Hazard Mater*. 2006. Vol. 138, № 1. P. 116–124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.045
 22. Zhou L.-C., Meng X.-G., Fu J.-W., Yang Y.-C., Yang P., Mi C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 292. P. 735–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.041
 23. Hadjltaief H. B., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Galvez M. E., Zina M. B. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21, № 3-4. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009

Образец для цитирования:

Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Синтез магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот и их применение для сорбции фенольных экотоксикантов // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 244–253. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>

Synthesis of Magnetic Sorbents Based on Magnetite Nanoparticles and Humic Acids and Their Application for Sorption of Phenolic Ecotoxicants

A. S. Gubin, P. T. Sukhanov, A. A. Kushnir

Aleksandr S. Gubin, <https://orcid.org/0000-0002-0119-4375>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, goubinne@mail.ru

Pavel T. Sukhanov, <https://orcid.org/0000-0002-2588-9286>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, pavel.suhanov@mail.ru

Aleksey A. Kushnir, <https://orcid.org/0000-0003-4844-0147>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, kushnir_aleksei@mail.ru

Fe₃O₄ nanoparticles coated with humic acids isolated from chernozem, sapropel, peat and brown coal were obtained using hydrothermal synthesis. The properties of the obtained sorbents were carried out using IR spectroscopy, SEM and TEM, whereas saturation magnetization was established using a vibration magnetometer. The maximum content of nitrogen-containing groups was found in humic acids obtained from sapropel, while the minimum amount was found in brown coal. The sorption properties of these polymers were checked among 12 different phenols. It was found that the maximum efficiency of sorption was achieved at pH of 3–4.



The extraction degree is maximum for the nanoparticle sample coated with saponin and equals 61, 65, 65, 71, 79, 89, 68, 67, 64, 62, 60, 94 for phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4,6-trinitrophenol, guaiacol and nonylphenol respectively (the sorbent mass being 0.05 g and the solution volume being 10 cm³). The sorption equilibrium for the most hydrophilic phenols is achieved in 30 minutes, whereas for hydrophobic phenols it is about 60 minutes. The maximum sorption of the studied compounds on the most efficient sorbent (Fe₃O₄@CP) varies from 112 mg/g (for phenol) to 466 mg/g (for pentachlorophenol).

Keywords: humic acids, sorption, phenol, magnetic nanoparticles.

Received: 10.12.2019 / Accepted: 26.12.2019 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Yadav V. B., Gadi R., Kalra S. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 2019, vol. 232, pp. 803–817. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.120
2. Akpomie K. G., Onyebor C. F., Ezeofor C. C., Ani J. U., Eze S. I. Natural aluminosilicate clay obtained from southeastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*, 2019, vol. 155, pp. 118–123. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2019.04.013
3. Bel Hadjitaief H., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Gálvez M. E., Ben Zina M. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, vol. 21, no. 3–4, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009
4. Hu X., Jia L., Cheng J., Sun Z. Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: Preparation, characterization and adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 362, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.003
5. Dos Santos J. M. N., Pereira C. R., Foletto E. L., Dotto G. L. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄ / chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 131, pp. 301–308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079
6. Kholodov V. A., Yaroslavtseva N. V., Konstantinov A. I., Perminova I. V. Preparative yield and properties of humic acids obtained by sequential alkaline extractions. *Eurasian Soil Science*, 2015, vol. 48, no. 10, pp. 1101–1109 (in Russian). DOI: 10.1134/s1064229315100051
7. European Commission. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, C (2015) 1756 EU 2015/495 § (2015). Available at: eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?url=CELEX:32015D0495&from=EN (accessed 11 November 2019).
8. Vlastos D., Antonopoulou M., Konstantinou I. Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 551–552, pp. 649–655. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.043
9. Sheikh I. A., Tayubi I. A., Ahmad E., Ganaie M. A., Bajouh O. S., AlBasri S. F., Ibtihal M. J., Abdulkarim Beg M. A. Computational insights into the molecular interactions of environmental xenoestrogens 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2, 4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, vol. 135, pp. 284–291. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.10.005
10. Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 4, pp. 321–338 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061934816040079
11. Baranov D. A., Gubin S. P. Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis. *Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2009, vol. 1, no. 1-2, pp. 129–147 (in Russian).
12. De Matteis L., Custardoy L., Fernander-Pacheco R. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol-gel synthesis. *Chemistry of Materials*, 2012, vol. 24, no. 3, pp. 451–456. DOI: 10.1021/cm202306z
13. Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A., Proskuryakova E. D. Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 10, pp. 1626–1634 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427218100099
14. Lanin S. N., Rychkova S. A., Vinogradov A. E., Viryasov M. B., Vlasenko E. V., Lanina K. S., Nesterenko P. N., Khokhlova T. D. Acid-base and adsorption properties of porous microdispersed detonation nanodiamonds. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 63–77 (in Russian).
15. Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Extraction of Phenols from Aqueous Solutions by Magnetic Sorbents Modified with Humic Acids. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 5, pp. 257–264 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131419050055
16. Liu X., Kaminski M. D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A. J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 306, no. 2, pp. 248–253. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.03.049



17. Koesnarpadi S., Santosa S.J., Siswanta D., Rusdiarso B. Humic acid coated Fe₃O₄ nanoparticle for phenol sorption. *Indones. J. Chem.*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 274–283. DOI: 10.22146/ijc.22545
18. Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Adsorption of nitrophenols from aqueous media by N-vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 88–92 (in Russian). DOI: 10.3103/S002713141902008118
19. Alharbi O. M. L. Sorption, kinetic, thermodynamics and artificial neural network modelling of phenol and 3-aminophenol in water on composite iron nano-adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 260, pp. 261–269. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.104
20. Wu Y., Chen B. Effect of fulvic acid coating on biochar surface structure and sorption properties towards 4-chlorophenol. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 691, pp. 595–604. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.501
21. Radhika M., Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *J. Hazard Mater.*, 2006, vol. 138, no. 1, pp. 116–124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.045
22. Zhou L.-C., Meng X.-G., Fu J.-W., Yang Y.-C., Yang P., Mi C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 735–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.041
23. Hadjltaief H. B., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Galvez M. E., Zina M. B. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, vol. 21, no. 3-4, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009

Cite this article as:

Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Synthesis of Magnetic Sorbents Based on Magnetite Nanoparticles and Humic Acids and Their Application for Sorption of Phenolic Ecotoxicants. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 244–253 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>



УДК 543.544

Изучение комплексообразования летучих органических соединений с β -циклодекстрином и его производными в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа



Т. С. Капралова, Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева, Н. В. Парийчук

Капралова Татьяна Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, kaprалова.ts@ssau.ru

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, onuchakla@mail.ru

Кураева Юлия Геннадьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, kuraeva81@mail.ru

Парийчук Нина Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, nipосcka92@mail.ru

Апробированы две методики определения констант комплексообразования «летучее органическое соединение (ЛОС) – 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (НР- β -ЦД)» методом парофазного газохроматографического анализа. Показано, что величины констант комплексообразования ЛОС с НР- β -ЦД, рассчитанные с применением двух подходов, сопоставимы друг с другом. В ряду гомологов наблюдается увеличение констант комплексообразования с увеличением молярной массы и дипольного момента молекул. Из сравнения рассчитанных констант комплексообразования (40° С) с литературными данными (25° С) установлено, что с ростом температуры наблюдается снижение способности НР- β -ЦД образовывать комплексы включения с исследованными ЛОС.

Ключевые слова: циклодекстрин, константа комплексообразования, летучее органическое соединение, парофазный газохроматографический анализ.

Поступила в редакцию: 04.12.2019 / Принята: 14.01.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>

В последнее время активно развивается направление химии, основанное на использовании циклодекстринов и их производных, способных к образованию комплексов включения [1, 2]. Известно, что циклодекстрины (ЦД) способны значительно повышать кажущуюся растворимость органических соединений с низкой полярностью за счет иммобилизации летучих органических соединений (ЛОС) в полость в водной фазе, что способствует повышению физико-химической стабильности и биодоступности соединения. В связи с этим актуальными являются исследования по изучению комплексообразования ЦД с ЛОС в водных растворах.

Целью данной работы являлось изучение комплексообразования летучих органических соединений с 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа с использованием двух подходов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (НР- β -ЦД) фирмы «Sigma-Aldrich» и летучие органические соединения циклического строения. НР- β -ЦД представляет собой макроциклическое соединение, состоящее из 7 остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных друг с другом α -1,4-связями, в которых некоторые гидроксильные группы замещены на гидроксипропильные. Его физико-химические характеристики и структурная формула представлены в табл. 1.

В качестве изучаемых летучих органических соединений использовали бензол и его производные. Их некоторые физико-химические свойства представлены в табл. 2.

Для проведения парофазного газохроматографического анализа летучие органические вещества с концентрацией 0,008–0,013 мМ в воде или водном растворе 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (1–10 мМ) помещали в герметичный сосуд и выдерживали при температуре 40° С в течение 40 мин до установления равновесия. Далее отбирали паровую фазу в объеме 1 мл и вводили в испаритель газового хроматографа. Для каждого анализа готовили новую пробу.

Таблица 1 / Table 1

Структурная формула и некоторые характеристики 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина
The structural formula and some characteristics of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin

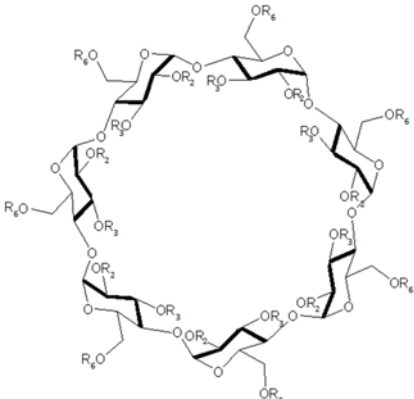
| Структурная формула / Structural formula | R | M, г/моль / M, g / mol | Температура плавления, °С / Melting temperature, °C |
|---|---|---------------------------|--|
|  | -H или -CH ₂ CH(OH)CH ₃ | 1540 | 290–300 |

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические свойства ЛОС
Physical and chemical properties of VOC

| № | ЛОС / VOC | M, г/моль / M, g/mol | μ, D | ρ, г/мл (40° С) / ρ, g/ml (40° С) |
|---|---|-------------------------|------|--------------------------------------|
| 1 | Бензол / Benzene | 78,1 | 0,5 | 0,8584 |
| 2 | Толуол / Toluene | 92,1 | 0,4 | 0,8483 |
| 3 | Этилбензол / Ethylbenzene | 106,2 | 0 | 0,8495 |
| 4 | Изопропилбензол / Isopropylbenzene | 120,2 | 0 | 0,8450 |
| 5 | Орто-ксилол / 1,2-Dimethylbenzene | 106 | 0,85 | 0,8633 |
| 6 | Мета-ксилол / 1,3-Dimethylbenzene | 106 | 1,7 | 0,8470 |
| 7 | 1,3,5-Триметилбензол / 1,3,5-Trimethylbenzene | 120,2 | 0,2 | 0,8500 |

Парофазный анализ проводили на газовом хроматографе TRACE GC 2000 фирмы «Thermo Finnigan» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с капиллярной хроматографической колонкой HP-624 с 6%-цианопропил-фенил-94%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, $d_f=1.8$ мкм) фирмы «HEWLETT PACKARD» (США). Термостагирование проводили с использованием термостата от автосамплера AS 2000, стабильность поддержания температуры $\pm 0,1$ °С. Газ-носитель – азот, объемная скорость на выходе из колонки 2 см³/мин. Избыточное давление на входе в колонку 83 кПа. Температура испарителя 250° С. Температура детектора 250° С.

Для расчета констант комплексообразования в работе были применены 2 методики.

Согласно первому подходу [3], предлагается использовать одну концентрацию ЛОС в воде,

варьируя концентрацию циклодекстрина. Для расчета константы комплексообразования требуется построить зависимость площади пика в ЦД растворе от содержания ЛОС в водной фазе, угол наклона которой соответствует величине кажущейся константы Генри:

$$A = K'_H [\text{ЛОС}]_{\text{Aq}},$$

где A – площадь пика в ЦД растворе, K'_H – кажущаяся константа Генри, $[\text{ЛОС}]_{\text{Aq}}$ – концентрация ЛОС в водной фазе.

Используя найденные величины кажущейся константы Генри K'_H , определяют концентрацию свободного циклодекстрина по формуле

$$[\text{ЦД}] = [\text{ЦД}]_0 - \frac{(A_0 - A)}{K'_H},$$

где A_0 – площадь пика ЛОС без циклодекстрина, A – площадь пика ЛОС после добавления ци-



клодекстрина, $[ЦД]$ – концентрация свободного циклодекстрина после достижения равновесия в системе, $[ЦД]_0$ – исходная концентрация циклодекстрина.

Далее строится зависимость отношения площади ЛОС в водном растворе без ЦД к площади в присутствии ЦД от концентрации несвязанного ЦД, угол наклона прямой соответствует константе комплексообразования K_f :

$$A_0 / A = 1 + K_f \cdot [ЦД].$$

Согласно второй методике [4], варьируется соотношение объема жидкой (V_{Aq}) и газовой (V_G) фаз, которые находятся в равновесии, а концентрация ЛОС и ЦД остается постоянной.

Из линейной зависимости вида

$$\frac{[ЛОС]_{Aq,0}}{A} = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{V_G}{V_{Aq}} + \frac{1}{K_H} \right)$$

находится константа Генри (K_H), и далее рассчитывается константа комплексообразования по формуле

$$K_f = (K_H + 1) \frac{A_0 / A - 1}{[ЦД]_0}.$$

Результаты и их обсуждение

Примеры хроматограмм исследованных ЛОС представлены на рис. 1. Из представленных хроматограмм видно, что площади пиков ЛОС при внесении НР- β -ЦД в водную фазу уменьшились, что указывает на образование комплексов «гость – хозяин».

При изучении комплексообразования методом парофазного газохроматографического анализа предполагается, что связывание НР- β -ЦД с «гостем» (ЛОС) происходит в соотношении 1 : 1. На рис. 2 представлена зависимость площади пика этилбензола от концентрации НР- β -ЦД.

Видно, что зависимость выглядит как нисходящая кривая без максимумов и изломов, что подтверждает образование с этилбензолом комплексов включения состава 1 : 1. Аналогичные зависимости получены для всех изученных ЛОС.

С помощью двух вышеописанных методик определены константы комплексообразования (K_f) «летучее органическое соединение – НР- β -ЦД». Установлено, что величины констант комплексообразования ЛОС с НР- β -ЦД, рассчитанные с применением двух способов, сопоставимы друг с другом (табл. 3). Это свидетельствует о применимости обоих подходов для расчета констант комплексообразования.

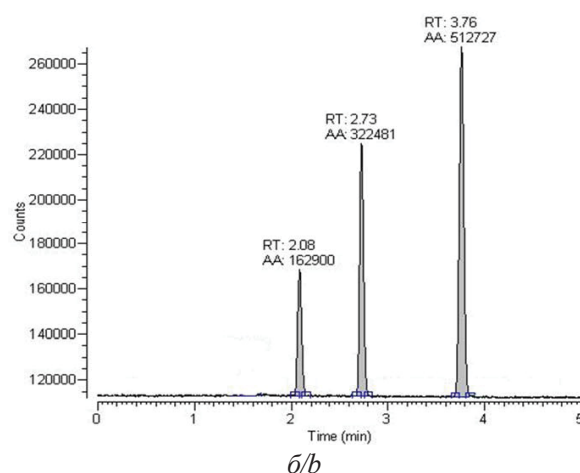
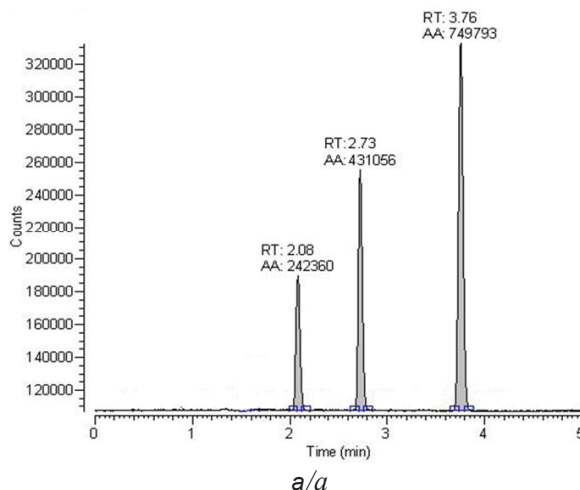


Рис. 1. Хроматограммы равновесной паровой фазы водных растворов ЛОС без НР- β -ЦД (а) и в присутствии НР- β -ЦД (б) (пики ЛОС слева направо – бензол, толуол, этилбензол) Fig. 1. Chromatograms of the equilibrium vapor phase of VOC aqueous solutions without HP- β -CD (a) and VOC aqueous solutions with HP- β -CD (b) (VOC peaks from the left to theright being benzene, toluene, ethylbenzene)

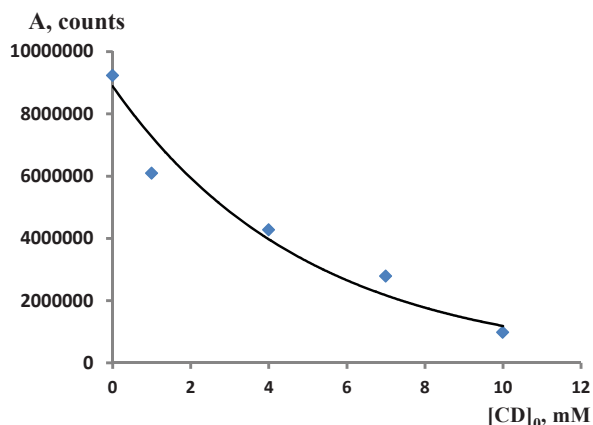


Рис. 2. Зависимость площади пика этилбензола от исходной концентрации НР- β -ЦД Fig. 2. The dependence of the ethylbenzene peak area on the initial concentration of HP- β -CD

Результаты расчета константы комплексообразования (K_f) для исследованных веществ
The results of the calculation of complexation constant (K_f) for the studied substances

| № | Вещество / Substance | K_f, M^{-1} | | |
|---|---|---------------------------|----------|---|
| | | Подход / Approach (40° C) | | Литературные данные / Literature Data (25° C) |
| | | № 1 | № 2 | |
| 1 | Бензол / Benzene | 85 | 81 ± 19 | 94 ^[3] ; 99 ± 5 ^[5] |
| 2 | Толуол / Toluene | 155 | 118 ± 21 | 131 ^[3] ; 170 ± 13 ^[5] |
| 3 | Этилбензол / Ethylbenzene | 242 | 196 ± 60 | 303 ^[3] |
| 4 | Изопропилбензол / Isopropylbenzene | 514 | – | 1102 ^[3] |
| 5 | Орто-ксилол / 1,2-Dimethylbenzene | 243 | – | 187 ± 5 ^[5] ; 263 ^[3] |
| 6 | Мета-ксилол / 1,3-Dimethylbenzene | 249 | – | 167±13 ^[5] ; 244 ^[3] |
| 7 | 1,3,5-Триметилбензол / 1,3,5-Trimethylbenzene | 41 | – | 50 ^[5] |

Из табл. 3 видно, что K_f гомологов бензола возрастают с увеличением молярной массы и дипольного момента молекул. Следует отметить, что расположение заместителей в молекуле ЛОС также оказывает существенное влияние на величину константы комплексообразования, что, вероятно, обусловлено различием объемов молекул и способности входить и удерживаться в полости НР-β-ЦД. Так, изопропилбензол и 1,3,5-триметилбензол имеют одинаковую молекулярную массу, а константы комплексообразования для них отличаются более чем в 10 раз. Из сравнения рассчитанных констант комплексообразования (40° C) с литературными данными (25° C) установлено, что с ростом температуры наблюдается снижение способности НР-β-ЦД образовывать комплексы включения с исследованными ЛОС.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.5883.2017/8.9(0777-2017-0005) в рамках выполнения госзадания).

Список литературы

1. Fourmentin S., Crini G., Lichtfouse E. Cyclodextrin applications in medicine, food, environment and liquid crystals. Springer International Publishing, 2018. 249 p.
2. Rahbar T., Kaghazchi M. S. Modeling of packed absorption tower for volatile organic compounds emission control // Intern. J. Environ. Sci. Tech. 2005. Vol. 2, № 3. P. 207–215. DOI: 10.1007/BF03325877
3. Fourmentin S., Ciobanu A., Landy D., Wenz G. Space filling of β-cyclodextrin and β-cyclodextrin derivatives by volatile hydrophobic guests // Beistein J. Org. Chem. 2013. Vol. 9. P. 1185–1191. DOI: 10.3762/bjoc.9.133
4. Lantz A. W., Wetterer S. M., Armstrong D. W. Use of the three phase model and headspace analysis for the facile determination of all partition/association constants for highly volatile solute cyclodextrin – water systems // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 383. P. 160–166. DOI: 10.1007/s00216-005-0030-9
5. Szaniszló N., Fenyvesi É., Balla J. Structure-Stability Study of Cyclodextrin Complexes with Selected Volatile Hydrocarbon Contaminants of Soils // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2005. Vol. 53. P. 241–248. DOI: 10.1007/s10847-005-0245-6

Образец для цитирования:

Капралова Т. С., Онучак Л. А., Кураева Ю. Г., Парийчук Н. В. Изучение комплексообразования летучих органических соединений с β-циклодекстрином и его производными в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 254–258. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>

The Study of the Complexation of Volatile Organic Compounds with β-cyclodextrin and Its Derivatives in Aqueous Solutions by Headspace Gas Chromatographic Analysis

T. S. Kapralova, L. A. Onuchak, Yu. G. Kuraeva, N. V. Pariichuk

Tatyana S. Kapralova, <https://orcid.org/0000-0003-3379-2035>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, kapralova.ts@ssau.ru

Lyudmila A. Onuchak, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, onuchakla@mail.ru



Yuliya G. Kuraeva, <https://orcid.org/0000-0003-1512-8421>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, kuraeva81@mail.ru

Nina V. Pariichuk, <https://orcid.org/0000-0003-3588-0936>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, ninocka92@mail.ru

Two methods of determining the complexation constants of "volatile organic compound (VOC) – 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD)" were tested by headspace gas chromatographic analysis. It was shown that the complexation constants of VOC with HP- β -CD calculated using 2 approaches were comparable with each other. The increase in complexation constants was observed for homologues with the increase in the molar mass and dipole moment of molecules. Having compared the calculated complexation constants (40° C) with the published data (25° C) it was found that the increase in temperature led to the decrease in the ability of HP- β -CD to form inclusion complexes with the studied VOC.

Keywords: cyclodextrin, stability constant, volatile organic compound, headspace gas chromatographic analysis.

Received: 04.12.2019 / Accepted: 14.01.2020 /

Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Cite this article as:

Kapralova T. S., Onuchak L. A., Kuraeva Yu. G., Pariichuk N. V. The Study of the Complexation of Volatile Organic Compounds with β -cyclodextrin and β -cyclodextrin Derivatives in Aqueous Solutions by Headspace Gas Chromatographic Analysis. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 254–258 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 4.5883.2017/8.9(0777-2017-0005)).

References

1. Fourmentin S., Crini G., Lichtfouse E. *Cyclodextrin applications in medicine, food, environment and liquid crystals*. Springer International Publishing, 2018. 249 p.
2. Rahbar T., Kaghazchi M. S. Modeling of packed absorption tower for volatile organic compounds emission control. *Intern. J. Environ. Sci. Tech.*, 2005, vol. 2, no. 3, pp. 207–215. DOI: 10.1007/BF03325877
3. Fourmentin S., Ciobanu A., Landy D., Wenz G. Space filling of β -cyclodextrin and β -cyclodextrin derivatives by volatile hydrophobic guests. *Beistein J. Org. Chem.*, 2013, vol. 9, pp. 1185–1191. DOI: 10.3762/bjoc.9.133
4. Lantz A. W., Wetterer S. M., Armstrong D. W. Use of the three phase model and headspace analysis for the facile determination of all partition/association constants for highly volatile solute cyclodextrin – water systems. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 383, pp. 160–166. DOI: 10.1007/s00216-005-0030-9
5. Szaniszló N., Fenyvesi É., Balla J. Structure-Stability Study of Cyclodextrin Complexes with Selected Volatile Hydrocarbon Contaminants of Soils. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2005, vol. 53, pp. 241–248. DOI: 10.1007/s10847-005-0245-6



УДК 543:615.33

Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона



Е. Г. Кулапина, В. В. Чанина

Кулапина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kulapinaeg@mail.ru

Чанина Виктория Викторовна, магистр Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, vika.chanina@bk.ru

Изготовлены планарные немодифицированные и модифицированные полианилином, наночастицами и их бинарными смесями потенциометрические сенсоры разного типа на основе ассоциатов тетрадециламмония (ТДА) с комплексными соединениями серебро (I) – цефтриаксон (Ag(I)-Ceftr). В сенсорах I типа электродноактивные компоненты (ЭАС) и модификаторы вносились в углеродсодержащие чернила. В сенсорах II типа использовались поливинилхлоридные пластифицированные немодифицированные и модифицированные мембраны на основе $[Ag_2(Ceftr)_2]^{2-}$ · 2TDA; Сэас = 1,2,3%. В качестве модификаторов использовали полианилин (0,3–1,0%), наночастицы NiZnFeO и их бинарные смеси. Оценены электроаналитические и операционные характеристики немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров в растворах цефтриаксона. Показано, что введение модификаторов в мембраны сенсоров приводит к стабилизации их потенциала, увеличению угловых коэффициентов электродных функций, снижению предела обнаружения антибиотиков до $1,7 \cdot 10^{-5}$ М, уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала. Наиболее эффективным модификатором оказались наночастицы NiZnFeO. Показано применение планарных сенсоров для определения цефтриаксона в модельных водных растворах и ротовой жидкости.

Ключевые слова: цефтриаксон, планарные потенциометрические сенсоры, полианилин, наночастицы, водные среды, ротовая жидкость.

Поступила в редакцию: 17.03.2019 / Принята: 27.03.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>

Введение

В последнее время создаются планарные сенсоры для определения веществ в различных объектах. Достоинствами планарных сенсоров является низкая стоимость, простота изготовления, возможность миниатюризации, использование в режиме online. Способы изготовления мембран, углеродсодержащих чернил сенсоров, чувствитель-

ных к поверхностно-активным веществам, оптимизированы авторами [1], влияние типа и содержания пластификаторов рассмотрено в работе [2].

Сравнительная характеристика функционирования планарных электродов, которые изготовлены с помощью двух коммерческих углеродных чернил, проведена в работе [3]. Поверхность электродов обрабатывали ультразвуком и электрохимическим анодированием. При обработке электродов диметилформамидом улучшались их электрохимические характеристики [4].

Для улучшения электроаналитических и операционных свойств сенсоров применяют различные модификаторы. Так, авторами [5] для избирательного определения алюминия (III) описано изготовление химически модифицированного электрода из угольной пасты на основе азитромицина. Электрод обладал хорошей чувствительностью и избирательностью. В работе [6] в качестве селективного электрохимического сенсора для определения гидроксилamina в пробах воды использовали угольно-пастовой электрод, химически модифицированный 3-(4'-амино-3'-гидрокси-бифени-4-ил)-акриловой кислотой. Для получения нового модифицированного электрода авторы [7] закрепляли на поверхности стеклоуглеродного электрода полимер – графит с наночастицами ZnO. Модифицированный электрод обладал хорошей обратимостью и проводимостью.

Для определения ванилина в качестве модификаторов амперометрических сенсоров авторы [8] использовали наночастицы диоксида олова, диспергированные в поверхностно-активных веществах различной природы. Наилучшими характеристиками обладал стеклоуглеродный электрод, модифицированный дисперсией наночастиц SnO₂ в активном цетилпиридинии бромиде.

Предложен электрохимический метод определения бисфенола А на основе усиливающего эффекта нанокompозитов сульфида меди и многостенных углеродных нанотрубок. Модификаторы усиливают электрохимические сигналы приблизительно в 10 раз [9].

Для вольтамперометрического окисления клиндамицина авторами [10] использованы раз-



личные электродные материалы – стеклоуглерод, угольная паста, пирографит, углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графена и сажа. Лучшими эксплуатационными характеристиками обладал электрод из пирографита после быстрой и простой электрохимической предобработки.

В работе [11] в качестве модификатора поверхности твердоконтактных сенсоров, чувствительных к некоторым цефалоспориновым антибиотикам, использован полианилин. При этом улучшались электроаналитические свойства сенсоров, что связано с наличием электронной проводимости в полианилине. Он становится ионоэлектронным трансдьюсером и стабилизирует потенциал полимерных сенсоров.

Таким образом, в качестве модификаторов поверхности сенсоров применяют различные углеродные материалы, полианилин, наночастицы.

Цефтриаксон является одним из наиболее эффективных химиотерапевтических средств современной медицины. Он обладает ингибирующим действием на процесс биосинтеза клеточной стенки бактерий [12]. Цефтриаксон применяют при лечении бактериальных инфекций, вызванных чувствительными микроорганизмами – инфекций органов брюшной полости, заболеваний верхних и нижних дыхательных путей и др. [13].

Для определения цефтриаксона в лекарственных и биологических средах применяют ионную хроматографию, спектрофотометрию, кинетическую спектрофотометрию, вольтамперометрию, жидкостные потенциометрические сенсоры с ПВХ-мембранами используются для детектирования β -лактамовых антибиотиков в лекарственных и биологических средах [14].

Цефтриаксон относится к антибиотикам амфотерного типа, в боковой цепи содержит аминотиазольную группу; атом азота тиазольного цикла является слабоосновным и способен присоединять протон. Для цефтриаксона характерны две константы кислотной диссоциации; в водных растворах антибиотик существует в форме катиона (в сильнокислой среде), цвиттер-иона (в слабокислой) и аниона (в нейтральной и щелочной) [15].

Известно, что β -лактамы антибиотиков образуют устойчивые комплексные соединения с катионами металлов [16]. Комплексы влияют на антимикробную активность, токсичность, устойчивость к гидролизу. Координация лигандов происходит через карбоксильную и β -лактамовую группы: координируется атом кислорода, также возможно участие в координации гетероциклов боковых цепей, что увеличивает устойчивость

комплексов [16]. Серебро – это акцепторы электронов, или, иначе, кислота Льюиса, проявляет свойства акцептора и образует донорно-акцепторную связь с тиогруппой цефалоспориновых антибиотиков, образуя при этом отрицательно заряженные соединения [17].

Спектрофотометрическим методом установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях серебро (I) – цефтриаксон (1 : 2). Цефтриаксон предпочтительно образует полиядерные комплексы состава $Ag_2L_2^{2-}$, что подтверждено данными потенциометрического титрования. Показано применение ассоциатов тетраалкиламмония с комплексными соединениями Ag - β -lac в качестве активных компонентов мембран, чувствительных к β -лактамовым антибиотикам [18].

Целью настоящей работы является создание немодифицированных и модифицированных планарных потенциометрических сенсоров разного типа на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро (I) – цефтриаксон для экспрессного детектирования антибиотиков в водных и биологических средах.

Материалы и методы

В работе исследованы планарные потенциометрические сенсоры разного типа, чувствительные к цефтриаксону.

Цефтриаксон (Ceftr) – цефалоспориновый антибиотик III поколения. Коммерческое название препарата «Цефтриаксон», фирмы-производители: 1) «Вертекс Экспортс», Индия; 2) ОАО «Биосинтез», Москва. Форма выпуска: порошок для приготовления раствора для инъекций по 1,0 г в стеклянных флаконах.

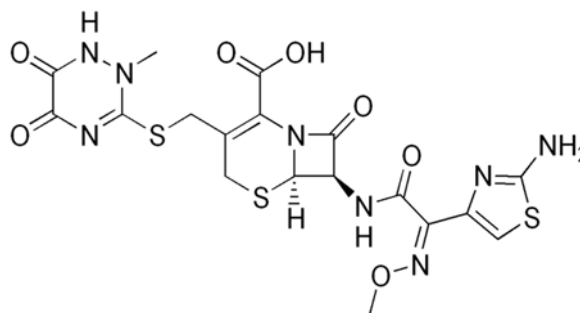
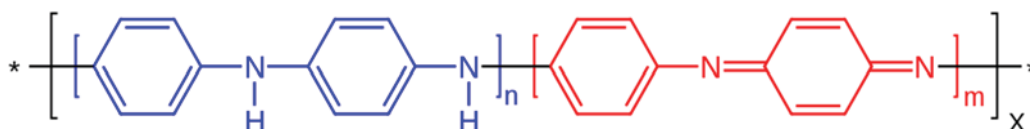


Рис. 1. Структурная формула цефтриаксона
Fig. 1. Structural formula of ceftriaxone

Полианилин (ПАНИ); «Эмеральдин» (Турция) – наночастицы $NiZnFeO$ 50 нм (Sigma-Aldrich); бинарные смеси (полианилин с наночастицами).



Растворы антибиотика 0,01 М готовили путем растворения навесок препарата в дистиллированной воде; рабочие растворы с концентрациями $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М – последовательным разбавлением исходных растворов.

Тетрадециламмоний бромид $[(C_{10}H_{21})_4N]Br$ (ТДА), Sigma-Aldrich, $C = 0,01$ М готовили растворением 0,0329 г вещества в 5 мл хлороформа (в делительной воронке).

В работе использовали растворы нитрата серебра 0,01 М, хлорида натрия 0,1 М.

В качестве электродноактивных соединений (ЭАС) использованы ионные ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро(I) – цефтриаксон $[Ag_2(Ceftr)_2]TDA$; $C_{эас} = 1-3\%$.

Синтез ЭАС осуществляли следующим образом: 5 мл 0,02М водного раствора цефтриаксона помещали в колбу, добавляли 5 мл 0,01 М раствора нитрата серебра и 1–2 капли раствора NaOH для создания щелочной среды $pH \approx 8$. Смесь тщательно перемешивали.

В делительную воронку помещали 5 мл водного раствора комплексного соединения серебро (I) – цефтриаксон и 5 мл 0,01М раствора ТДА в хлороформе. Полученную смесь встряхивали в течение двух часов. Затем хлороформный слой отделяли от водной фазы в предварительно взвешенный бюкс и оставляли под тягой до полного испарения хлороформа.

Мембраны сенсоров содержали в качестве инертной матрицы поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 «ч.д.а», растворитель-пластификатор – дибутилфталат (ДБФ) и электродноактивное соединение. В модифицированных мембранах соотношение модификатор : ЭАС = 1 : 1.

Углеродсодержащие чернила готовили, помещая в стеклянный бюкс 0,3627 г пластификатора – дибутилфталата, 0,6166 г порошка углерода, 0,0399 г электродноактивного соединения. Бюкс помещали на магнитную мешалку и при небольшом нагревании добавляли 2 мл растворителя (смесь ацетона и циклогексана в соотношении 1 : 1) и постепенно навеску ПВХ 1,0156 г. Смесь перемешивали до состояния однородной гомогенизации. Оптимальное соотношение компонентов углеродсодержащих чернил: 30–32% порошка углерода, 16–18% ПВХ, 48–50% пластификатора, 2–5% ЭАС [1, 2].

В работе исследованы планарные сенсоры разного типа:

– немодифицированные, в которых ЭАС вносились в углеродсодержащие чернила ($C_{эас} = 2\%$);

– модифицированные – в углеродсодержащие чернила вносились ЭАС и модификаторы: полианилин (0,3–1,0%), наночастицы NiZnFeO и бинарные смеси полианилина и наночастиц (I тип);

– исследованы также сенсоры, в которых на углеродсодержащие чернила наносились ПВХ-мембраны, содержащие 1,2,3% ЭАС и модификаторы (II тип).

Размер сенсоров разного типа составлял 30×12 мм, в качестве подложек использовались ПВХ, полиэстер. Сенсоры перед началом работы кондиционировали в течение суток в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворах цефтриаксона.

Измерения ЭДС проводили с использованием элементов с переносом типа:

$Ag, AgCl/KCl_{нас}$ //исслед. раствор/углеродсодержащие чернила;

$Ag, AgCl/KCl_{нас}$ //исслед. раствор/мембрана/модификатор/углеродсодержащие чернила.

Контакт между полужелентами осуществляли с помощью солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. ЭДС цепи измеряли на иономере И-160 М при температуре $20 \pm 3^\circ C$ (погрешность измерения ЭДС ± 1 мВ).

Для удаления белковых компонентов из смешанной слюны доноров использовали центрифугу ЦЛМИ-Р-10-01 Элекон.

Использовали весы аналитические – AND-Company, Limited HR-250A 252g/0,1mg, Япония.

Результаты и их обсуждение

Для стабилизации потенциала, улучшения электроаналитических характеристик углеродсодержащие чернила и мембраны модифицировали полианилином (0,3–1,0%), наночастицами NiZnFeO и их бинарными смесями.

Время установления стационарного потенциала ($t_{0,95}$) немодифицированных и модифицированных сенсоров определяли при измерении времени, прошедшего с момента переноса сенсора из раствора антибиотика с меньшей



концентрацией в раствор с большей концентрацией. Установлено, что время отклика сенсоров составляет 30 с ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и 15 с для $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М растворов цефтриаксона.

На рис. 2 представлены электродные функции цефтриаксон-селективных планарных сенсоров I типа в водных растворах цефтриаксона; в табл. 1 – их электрохимические характеристики.

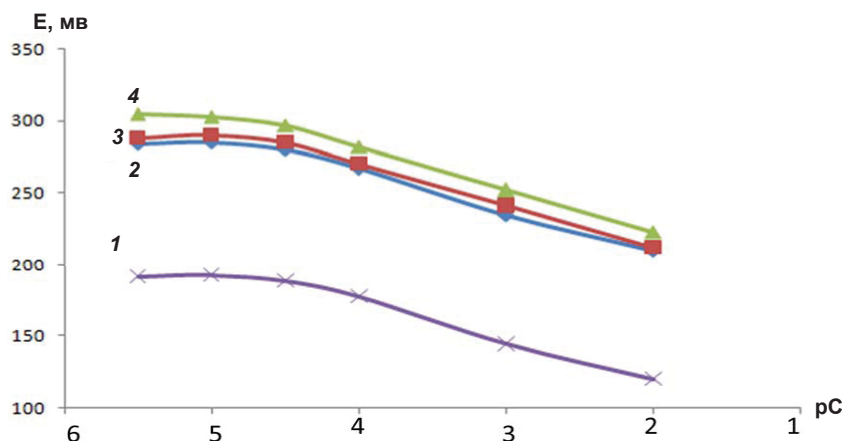


Рис 2. Электродные функции планарных сенсоров в растворах цефтриаксона: немодифицированный (1), модифицированные ПАНИ (2), наночастицами (3), наночастицами и ПАНИ (4)

Fig. 2. Electrode functions of planar sensors in ceftriaxone solutions: unmodified (1), modified by polyaniline (2), by nanoparticles (3), by nanoparticles and polyaniline (4)

Таблица 1 / Table 1

Электрохимические характеристики планарных сенсоров в водных растворах цефтриаксона и на фоне ЖРП $E = f(C) - 1 \cdot 10^{-2} - 3,1 \cdot 10^{-5}$ М ($n = 3, P = 0,95$)

Electrochemical characteristics of planar sensors in ceftriaxone aqueous solutions and in oral fluid $E = f(C) - 1 \cdot 10^{-2} - 3,1 \cdot 10^{-5}$ М ($n = 3, P = 0,95$)

| Модификатор / Modifier | Водные среды / Aqua medias | | | | Биологические среды (ЖРП) / Biological medias (GRP) | | | |
|---|----------------------------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------|---|---|
| | $S \pm \Delta S$, мВ/рС | τ , с $1 \cdot 10^{-2}$ М | $C_{\text{мин}}^*$, М / $C_{\text{мин}}^*$, М | ΔE , мВ/сут / ΔE , мВ/day | $S \pm \Delta S$, мВ/рС | τ , с $1 \cdot 10^{-2}$ М | $C_{\text{мин}}^*$, М / $C_{\text{мин}}^*$, М | ΔE , мВ/сут / ΔE , мВ/day |
| Немодифицированный / Unmodified | 28±4 | 15–30 | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | 3–4 | 19±4 | 30–35 | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | 3–4 |
| Полианилин / Polyaniline | 28,5±3 | 15–20 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 2–3 | 19±3 | 20–25 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 3–4 |
| Наночастицы / Nanoparticles | 29,5±2 | 10–15 | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | 2–3 | 22±2 | 15–20 | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | 2–3 |
| Наночастицы / Nanoparticles, Полианилин / Polyaniline | 29±3 | 10–15 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | 2–4 | 21±4 | 15–20 | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | 2–3 |

Интервал линейности электродных функций немодифицированных и модифицированных сенсоров составляет $3,1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М. Показано, что введение модификаторов в мембраны приводит к увеличению угловых коэффициентов электродных функций ($S \pm \Delta S$, мВ/рС), уменьшению времени отклика, дрейфа потенциала (ΔE , мВ/сут).

Для определения срока службы сенсоров снимали электродные функции в свежеприготов-

ленных растворах цефтриаксона на протяжении двух месяцев и по изменению угла наклона судили о чувствительности данного электрода к антибиотику. Срок службы сенсоров составил 1,5 месяца.

Электрохимический отклик планарных сенсоров изучен при разной кислотности среды. Кислотность изменяли в диапазоне рН 1–14, добавляя к 0,01 М раствору цефтриаксона 0,05 М HCl и 0,05 NaOH (рис. 3).

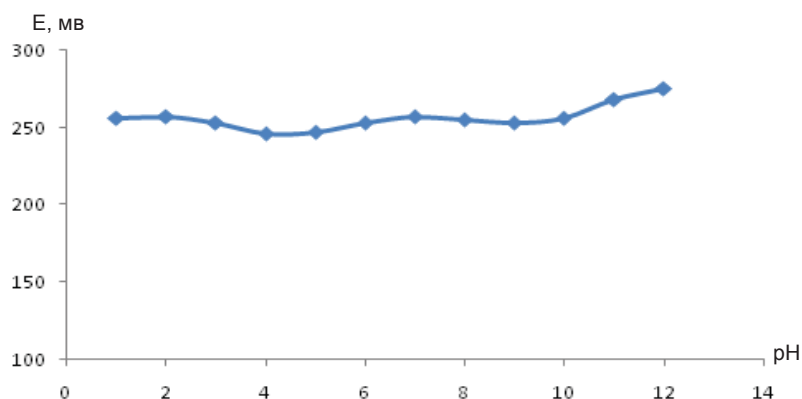


Рис. 3. Электрохимический отклик планарного сенсора I типа в 0,01 М растворах цефтриаксона при разной кислотности

Fig. 3. Electrochemical response of type I planar sensor in 0,01 M in ceftriaxone solutions with various acidity

Показано, что отклик планарных сенсоров не зависит от кислотности среды в диапазоне 7,0–10,0 рН. Изучено влияние *ионной силы раствора* на отклик сенсоров. Ионную силу создавали добавлением к раствору цефтриаксона 0,05 М КСl: оптимальная $\mu = 0,1$.

Поведение сенсоров I типа в растворах жидкости ротовой полости (ЖРП)

Отбор проб крови является достаточно травмоопасным, поэтому в последнее время для изу-

чения фармакокинетики лекарственных веществ используется смешанная слюна (ротовая жидкость) [19]. Слюна – это биологическая жидкость, которая легкодоступна для определения самых разнообразных соединений. Преимуществами использования слюны являются неинвазивность, простота, частота, легкость манипуляций, отбор большего объема проб. В подготовленные пробы ротовой жидкости вносили растворы цефтриаксона разной концентрации и измеряли ЭДС (рис. 4).

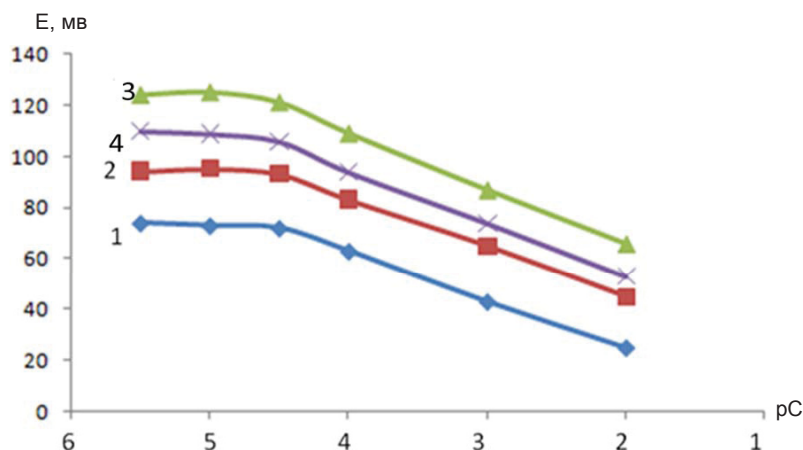


Рис. 4. Электродные функции цефтриаксон-селективных планарных сенсоров на фоне ЖРП; немодифицированный (1), модифицированные ПАНи (2), наночастицами (3), наночастицами и ПАНи (4)

Fig. 4. Electrode functions of ceftriaxone-selective planar sensors in oral fluid: unmodified (1), modified by polyaniline (2), by nanoparticles (3), by nanoparticles and polyaniline (4)

Сенсоры проявляют чувствительность к цефтриаксону, и их можно использовать для определения антибиотика на фоне ЖРП. Наблюдается уменьшение величин электродных потенциалов, что может быть связано с

сильным фоновым влиянием неорганических и органических ионов, входящих в состав ЖРП.

В табл. 1 представлены электрохимические характеристики планарных сенсоров на фоне ЖРП.



Интервал линейности электродных функций немодифицированных и модифицированных сенсоров составляет $3,1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М. Введение модификаторов в углеродсодержащие чернила приводит к уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала, снижению предела обнаружения до $2,2 \cdot 10^{-5}$, увеличению угловых коэффициентов электродных функций.

Планарные сенсоры II типа содержали мембраны с разной концентрацией ЭАС (1–3%).

Стационарные значения потенциалов сенсоров в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворах цефтриаксона достигаются в течение 15–20 с в зависимости от концентрации ЭАС.

Изучено влияние концентрации ЭАС в фазе мембраны (1,2,3%) на электрохимические характеристики немодифицированных и модифицированных ПАНИ планарных сенсоров II типа (рис. 5, табл. 2).

Линейность электродных функций наблюдается в интервале концентраций $3,1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ М. В зависимости от содержания электродноактивных компонентов в фазе мембран немодифицированных планарных сенсоров значения угловых коэффициентов электродных функций варьируются в пределах 25–27 мВ/рС и соответствуют значениям нернстовской величины для двухзарядных ионов. Интервалы линейности электродных функций сенсоров идентичны при всех исследуемых концентрациях ЭАС (1,2,3%); с увеличением $C_{эас}$ уменьшаются дрейф потенциала и время отклика ($C_{оптим}$ – 2–3%).

Планарные сенсоры II типа имеют большее время отклика, значительный дрейф потенциала, меньший срок службы (1 мес.) по сравнению с сенсорами I типа.

Для модифицированных сенсоров с увеличением $C_{эас}$ уменьшаются дрейф потенциала и

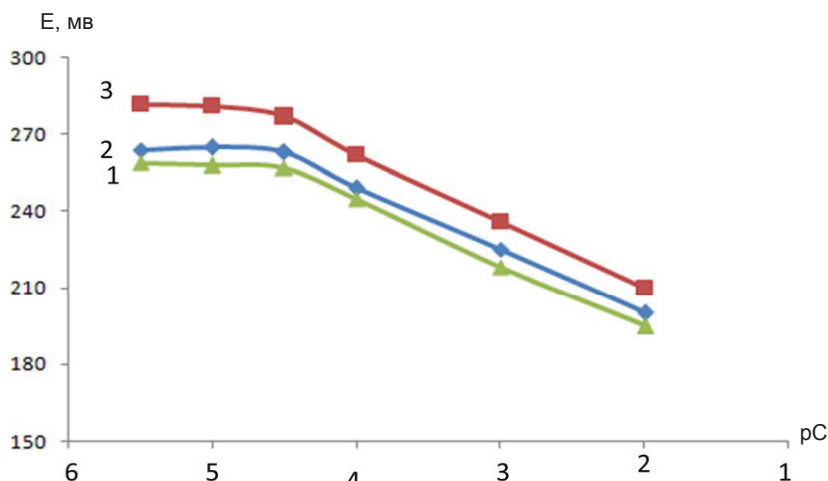


Рис. 5. Электродные функции немодифицированных планарных сенсоров на основе $[Ag_2(Ceftr)_2]^{2-} \cdot 2TDA$ при различных концентрациях ЭАС в фазе мембран: $C_{эас}, \%$: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

Fig. 5. Electrode functions of unmodified planar sensors $[Ag_2(Ceftr)_2]^{2-} \cdot 2TDA$ -based at various concentrations of electrode-active junction in the phase of membranes $C_{эас}, \%$: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

Таблица 2 / Table 2

Электроаналитические характеристики сенсоров II типа, модифицированных ПАНИ, при различных концентрациях активного компонента в фазе мембран; $E = f(C) - 3,1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М ($n = 3, P = 0,95$)

Electroanalytical characteristics of type II sensors modified by polyaniline at various concentrations of the active component in the phase of membranes; $E = f(C) - 3,1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М ($n = 3, P = 0,95$)

| $C_{эас}, \%$ / $C_{эас}, \%$ | Водные среды / Aqua medias | | | | Биологические среды (ЖПИ) / Biological medias (GRP) | | | |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|---|--------------------------------|-----------------------------|---|
| | $S \pm \Delta S$, мВ/рС | τ , с $1 \cdot 10^{-2}$ М | $C_{мин}, М$ / $C_{мин}, М$ | ΔE , мВ/сут / ΔE , мВ/day | $S \pm \Delta S$, мВ/рС | τ , с $1 \cdot 10^{-2}$ М | $C_{мин}, М$ / $C_{мин}, М$ | ΔE , мВ/сут / ΔE , мВ/day |
| 1,0 | 25±3 | 20–25 | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | 6–7 | 25,5±3 | 20–25 | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | 5–6 |
| 2,0 | 25±2 | 20–25 | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | 5–7 | 26,5±3 | 15–20 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 4–6 |
| 3,0 | 26,5±2 | 15–20 | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | 4–5 | 27,5±2 | 10–15 | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | 3–4 |



время отклика, увеличивается угловой коэффициент электродных функций и снижается предел обнаружения. По своим свойствам модифицированные сенсоры I типа превосходят сенсоры II типа, кроме того, технология их получения гораздо проще.

Таким образом, для определения цефтриаксона в водных и биологических средах следует рекомендовать модифицированные сенсоры I типа.

Применение немодифицированных и модифицированных наночастицами сенсоров для определения цефтриаксона в водных средах

Планарные сенсоры I типа были использованы для определения цефтриаксона в модельных водных растворах.

С использованием градуировочных графиков проведены расчеты по нахождению неизвестных концентраций цефтриаксона в модельных водных растворах (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Результаты потенциометрического определения цефтриаксона в модельных водных растворах ($n = 3$, $P = 0,95$)
The results of potentiometric determination of ceftriaxone in model aqueous solutions ($n = 3$, $P = 0,95$)

| Введено, мг/10мл / Introduced mg/10ml | Найдено мг/10мл / Found mg/10ml | S_r | D , % | Найдено, мг/10мл / Found, mg/10ml | S_r | D , % |
|--|--|-------|---------|--|-------|---------|
| 27,7 | 26,5±3 | 0,02 | 4,3 | 28,6±2 | 0,01 | 3,2 |
| 16,6 | 15,5±1,1 | 0,03 | 6,6 | 16±0,9 | 0,01 | 3,6 |
| 11,1 | 12,1±0,8 | 0,03 | 9,0 | 1,9±0,6 | 0,02 | 7,2 |
| 2,8 | 2,9±0,3 | 0,02 | 4,0 | 2,9±0,21 | 0,01 | 3,25 |
| 1,7 | 1,8±0,2 | 0,02 | 8,4 | 1,7±0,1 | 0,01 | 2,4 |
| 1,1 | 1,2±0,1 | 0,04 | 9,1 | 1,2±0,1 | 0,03 | 9,0 |
| – | Немодифицированные сенсоры / Unmodified sensors | | | Модифицированные сенсоры / Modified sensors | | |

Относительные стандартные отклонения S_r не превышают 0,04, относительная погрешность определения D – 9%.

Таким образом, нами разработаны немодифицированные и модифицированные полианилином, наночастицами NiZnFeO и их бинарными смесями планарные сенсоры разного типа на основе углеродсодержащих чернил и ионных ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро (I) – цефтриаксон.

Оценены электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в водных и биологических средах. Показано, что введение модификаторов в мембраны сенсоров приводит к стабилизации их потенциала, увеличению угловых коэффициентов электродных функций, снижению предела обнаружения антибиотиков до $1,7 \cdot 10^{-5}$ М, уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала.

Разработанные сенсоры применимы для экспрессного детектирования цефтриаксона в модельных водных растворах и ротовой жидкости. Время определения – 40 мин, объем – 3 мл.

Список литературы

1. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous

sodium alkylsulfates // Sensor. Actual. B-Chem. 2015. № 210. P. 817–824.

2. Макарова Н. М., Кулапина Е. Г. Планарные сенсоры для определения полиоксиэтилированных соединений // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 11. С. 1432–1439.

3. Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screenprinted carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays // Sensor. Actual. B-Chem. 2009. Vol. 141, № 2. P. 581–591.

4. Alemayehu P. Washe, Pablo Lozano-Sánchez, Diego Bejarano-Nosas, Ioanis Katakis. Facile and versatile approaches to enhancing electrochemical performance of screen printed electrodes // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 91. P. 166–172.

5. Мохаммед М. Э. Модифицированный электрод из угольной пасты для потенциометрического определения иона алюминия, добавленного в образцы природной воды // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 8. С. 843–850.

6. Мохаммади Сайед Зия, Хади Бейтоллахи, Марьям Моузави. Определение гидроксилamina с использованием угольно-пастового электрода, модифицированного наночастицами оксида графена // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 4. С. 423–430.

7. Радхи М. М., Алофур Ф. К. М., Ридха Н. Ж. Вольтамперометрические характеристики привитого полимера, модифицированного наночастицами ZnO, на стеклогуглеродном электроде // Электрохимия. 2018. Т. 54, № 1. С. 33–39.



8. Зиятдинова Г. К., Антонова Т. С., Мубаракова Л. Р., Будников Г. К. Амперометрический сенсор на основе наночастиц диоксида олова и цетилпиридиния бромида для определения ванилина // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 8. С. 632–640.
9. Лу Ш. К., Сон Л., Дин Т. Т., Лин Ю. Л., Шу К. Ш. Электрохимический сенсор на основе CuS- многостенных углеродных нанотрубок для высокочувствительного определения бисфенола А // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 4. С. 415–423.
10. Хадиди М., Хонарманд Э. Применение электрода из анодированного пирографита с торцевой поверхностью для анализа клиндамицина в фармацевтических препаратах и образцах человеческой мочи // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 4. С. 431–444.
11. Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И. Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полианилином твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 13–19. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-13-19
12. Белобородова Н. В., Окатовская А. Б. Исследование эффективности одной дозы цефтриаксона для лечения острых средних отитов у детей // РМЖ. Клиническая фармакология. Антибиотики. 2004. Т. 12, № 17. С. 1029–1033.
13. Яковлев В. П. Антибактериальная терапия // Антибиотики и химиотерапия. 2003. Т. 48, № 7. С. 3–4.
14. Кулапина Е. Г., Кулапина О. И. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах. Саратов : Саратовский источник, 2015. 91 с.
15. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь : Твер. гос. ун-т, 2009. 104 с.
16. Алексеев В. Г. Металлокомплексы пенициллинов и цефалоспоринов (обзор) // Хим.-фарм. журн. 2011. Т. 45, № 11. С. 31–43.
17. Tombeux J. J., Schaxtbroeck J., Brabanderh F. D., Goemtne A. M. A Potentiometric Study of the Ag (I) Complexes of Some Sulphur Containing Amino Acids // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. Vol. 517. P. 235–240.
18. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В. Потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексов серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 2. С. 198–202.
19. Савинов С. С., Анисимов А. А., Дробышев А. И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 10. С. 1063–1068.

Образец для цитирования:

Кулапина Е. Г., Чанина В. В. Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 259–267. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>

Modified Potentiometric Sensors of Various Types for Ceftriaxone Determination

E. G. Kulapina, V. V. Chanina

Elena G. Kulapina <https://orcid.org/0000-0002-5644-5039>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kulapinaeg@mail.ru

Viktoria V. Chanina, <https://orcid.org/0000-0002-2833-4892>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, vika.chanina@bk.ru

The planar unmodified and modified by polyaniline, nanoparticles and their binary mixtures potentiometric sensors of various types were manufactured on the basis of tetradecylammonium associates (TDA) with complex connections silver (I) – ceftriaxone (Ag (I) – Ceftr). In sensors of I type electroactive components (EAC) and modifiers were brought in carboniferous ink. The polyvinylchloride plasticized unmodified and modified membranes on the basis $[Ag_2(Ceftr)]_2 \cdot 2TDA$ were used in the sensors of II type; C (EAC) = 1,2,3%. Polyaniline (0.3–1.0%), nanoparticles of NiZnFeO and their binary mixtures were used as a modifiers. Electroanalytical and operational characteristics of the unmodified and modified planar sensors in ceftriaxone solutions were estimated. It was shown that introduction of modifiers to sensor membranes led to stabilization of their potential, to the increase of the slopes of electrode functions, to reduction of the limit

of antibiotic detection up to $1.7 \cdot 10^{-5}$ M, to reduction of the time of response and drift of potential. NiZnFeO nanoparticles turned out to be the most effective modifier. The use of planar sensors for ceftriaxone determination in model water solutions and oral fluid was shown.

Keywords: ceftriaxone, planar potentiometric sensors, polyaniline, nanoparticles, aqua media, oral fluid.

Received: 17.03.2020 / Accepted: 27.03.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates. *Sensor. Actual. B-Chem.*, 2015, no. 210, pp. 817–824.
2. Makarova N. M., Kulapina E. G. Planar sensors for determination of polyoxyethylated compounds. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 11, pp. 1266–1273 (in Russian).
3. Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screenprinted carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays. *Sensor. Actual. B-Chem.*, 2009, vol. 141, no. 2, pp. 581–591.



4. Alemayehu P. Washe, Pablo Lozano-Sánchez, Diego Bejarano-Nosas, Ioanis Katakis. Facile and versatile approaches to enhancing electrochemical performance of screen printed electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 166–172.
5. Mohamed M. E. Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of aluminium ion in spiked real water sample. *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 8, pp. 754–761 (in Russian).
6. Mohammadi Sayed Zia, Beitollahi Hadi, Mousavi Maryam. Determination of hydroxylamine using a carbon paste electrode modified with graphene oxide nano sheets. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 374–379 (in Russian).
7. Radkhi M. M., Alosfur F. K. M., Ridha N. Zh. Voltammetric characteristics of the grafted polymer modified by ZnO nanoparticles on a glass-carbon electrode. *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 27–32 (in Russian).
8. Ziyatdinova G. K., Antonova T. S., Mubarakova L. R., Budnikov N. S. An amperometric sensor based on tin dioxide and cetylpyridinium bromide nanoparticles for the determination of vanillin. *J. Analyt. Chem.*, 2018, vol. 73, no. 8, pp. 801–808 (in Russian).
9. Lu X. C., Song L., Ding T. T., Lin Y. L., Xu C. X. CuS – MWCNT based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 366–373 (in Russian).
10. Hadi M., Honarmand E. Application of anodized edge-plane pyrolytic graphite electrode for analysis of clindamycin in pharmaceutical formulations and human urine samples. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 380–390 (in Russian).
11. Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I. Electroanalytical Properties of Non-modified and Polyaniline Modified Solid Contact Cefazolin Selective Sensors. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 13–19 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-13-19
12. Beloborodova N. V., Okatovskaya A. B. A research of efficiency of one dose of a ceftriaxone for treatment of sharp average otitis at children. *RMZh. Clinical Pharmacology. Antibiotics*, 2004, vol. 12, no. 17, pp. 1029–1032 (in Russian).
13. Yakovlev V. P. Antibacterial therapy. *Antibiotics and Chemotherapy*, 2003, vol. 48, no. 17, pp. 3–4 (in Russian).
14. Kulapina O. I., Kulapina E. G. *Antibakterial'naya terapiya. Sovremennyye metody opredeleniya antibiotikov v biologicheskikh i lekarstvennykh sredakh* [Antibacterial therapy. Modern methods of definition of antibiotics in medicinal and biological environments]. Saratov, Saratovskiy istochnik Publ., 2015. 91 p. (in Russian).
15. Alekseev V. G. *Bioneorganicheskaya khimiya penitsillinov i tsefalosporinov* [Bioinorganic chemistry of penicillin and cephalosporin]. Tver, Tver. gos. un-t, 2009. 104 p. (in Russian).
16. Alekseev V. G. Metal complexes of penicillin and cephalosporin. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2011, vol. 45, no. 11, pp. 31–48 (in Russian).
17. Tombeux J. J., Schaxtbroeck J., Brabanderh F. D., Goemtnne A. M. A Potentiometric Study of the Ag(I) Complexes of Some Sulphur Containing Amino Acids. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1984, vol. 517, pp. 235–240.
18. Kulapina E. G., Snesarev S. V. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammonium and silver complexes with ampicillin, oxacillin and cefazolin. *J. Analyt. Chem.*, 2012, vol. 67, no. 2, pp. 163–167.
19. Savinov S. S., Anisimov A. A., Drobyshev A. I. Problems and optimization of sampling, storage, and sample preparation in the determination of the trace element composition of human saliva. *J. Analyt. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 10, pp. 1016–1021 (in Russian).

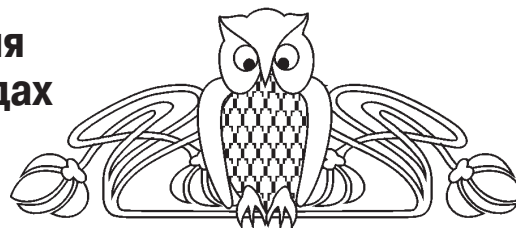
Cite this article as:

Kulapina E. G., Chanina V. V. Modified Potentiometric Sensors of Various Types for Ceftriaxone Determination. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 259–267 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>



УДК 543.554.6

Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией



В. М. Шатунов, А. И. Фокина, Т. Я. Ашихмина

Шатунов Владислав Михайлович, химик-эксперт санитарно-гигиенической лаборатории по исследованию воды и почвы, ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области», Киров, vladislav.shat@yandex.ru

Фокина Анна Ивановна, кандидат биологических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии Института химии и экологии, Вятский государственный университет, Киров, annushka-fokina@mail.ru

Тамара Яковлевна Ашихмина, доктор технических наук, сотрудник лаборатории биомониторинга, Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, usr08619@vyatsu.ru

Проблема выбора метода определения ионов аммония в концентрациях выше 1 г/дм^3 в поверхностных водах как в сложной матрице является одной из важных проблем мониторинга состояния водных объектов, загрязненных солями аммония. Решение данной проблемы позволит достоверно оценить экологическое состояние водоемов и степень снижения нагрузки на окружающую среду в ходе мероприятий по устранению загрязнения. Потенциометрические методы обладают высокой точностью, чувствительностью, экономичны и дают возможность проводить определение аналита в мутных и окрашенных матрицах, поэтому потенциометрические методы анализа могут быть использованы для определения ионов аммония в поверхностных водах из-за их очевидных преимуществ. Однако существующие методики потенциометрического определения имеют ряд недостатков, например высокие затраты времени и низкую воспроизводимость ввиду предварительной перегонки. Кроме того, высокие концентрации ионов аммония и сложность состава поверхностных вод создают проблемы при применении метода градуировочного графика, так как при определении приходится прибегать к многократному разведению, что вносит ошибку в результат определения. Исследована возможность применения метода добавок совместно с разведением. Представлены основные результаты валидационного исследования усовершенствованной методики количественного определения концентраций ионов аммония в диапазоне от $2,0 \text{ г/дм}^3$ до $9,0 \text{ г/дм}^3$ потенциометрическим методом с применением метода добавок совместно с разведением. Установлены значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики, которые равны 6, 10 и 26% соответственно. Установлена незначительная разница в величинах точности результатов, полученных с помощью усовершенствованной методики и методики-прототипа.

Ключевые слова: ион аммония, поверхностные воды, потенциометрия, метод добавок, валидация.

Поступила в редакцию: 24.09.2019 / Принята: 15.11.2019 / Опубликована: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>

Концентрация ионов аммония – один из важных показателей санитарно-гигиенического и экологического состояния поверхностных вод суши. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши на сегодня осуществляется в соответствии с РД 52.24.309-2016. В данном документе обозначен перечень предприятий, которые могут быть потенциальным источником загрязнения аммонийным азотом [1]. Из перечисленных в документе предприятий особое внимание уделяется предприятиям по производству минеральных удобрений. При многократном сбросе сточных вод или при вымывании азотных удобрений из подземных хранилищ отходов в поверхностные воды попадает огромное количество соединений азота, способных накапливаться в них, что приводит к загрязнению водоемов. При этом концентрация аммонийного азота может превышать предельно допустимые нормы в десятки, сотни и даже тысячи раз [2–4].

Если с такими водоемами граничит река, «питающая» централизованное водоснабжение, в период паводка велик риск повышения концентрации аммонийного азота в питьевой воде. Вследствие этого вода становится непригодной к употреблению [5, 6].

В такой ситуации актуальна проблема выбора оптимального, дающего достоверные результаты метода количественного определения аммонийного азота в концентрациях, превышающих предельно допустимые в тысячи раз. При анализе таких сложных объектов, как поверхностные воды, необходимо, чтобы метод анализа обладал как можно большей селективностью с возможностью определения высоких концентраций. Потенциометрический метод анализа удовлетворяет данным критериям.



Потенциометрический метод анализа не чувствителен к мутности и цветности исследуемой пробы, а также обладает более широким диапазоном определения концентрации. Это дает возможность производить определение при малой степени разведения пробы. Потенциометрический метод прост в выполнении, не требует специальной подготовки персонала, не громоздок и не высок по стоимости.

Кроме того, важным достоинством потенциометрического метода является его экспрессность. Это особенно актуально при выполнении исследования проб поверхностных вод, так как их химический состав быстро изменяется с течением времени ввиду гидрологических процессов.

При потенциометрическом определении аммония чаще всего используют пленочные мембранные электроды из-за их низкой стоимости и широкой доступности.

Однако пленочные мембранные ионоселективные электроды чувствительны к ионам калия, натрия, щелочноземельных элементов и органическим веществам. В действующей на территории Российской Федерации методике РД 52.24.394-2012 устранение мешающего влияния матрицы достигается путем предварительной перегонки аммиака. При этом перегонка может вносить существенную ошибку в результат определения и усложняет анализ. Например, если определять ионы аммония в растворе с их концентрацией 10 г/дм^3 , то для сокращения времени перегонки необходимо разбавить исследуемую пробу как минимум в 1000 раз. Такое сильное разбавление в совокупности с перегонкой, вероятнее всего, внесет существенную ошибку в результат определения, что может привести к недостоверным результатам [7].

Существуют методы снижения мешающего влияния, например метод добавок с предварительным разведением. Сложность метода добавок заключается в том, что при каждом определении необходимо знать величину крутизны электродной функции конкретного электрода, определить ее, как правило, не составляет проблем.

Существует два основных приема реализации метода добавок. Первый заключается в добавлении добавки к исследуемому раствору. В этом случае, если в исследуемом растворе присутствуют мешающие ионы, добавка позволяет учесть их влияние. Однако если в исследуемом растворе присутствуют органические вещества, особенно образующие пленки, результат определения может быть занижен ввиду покрытия ионоселективной мембраны такой пленкой. Кроме того, существует риск

«отравления» ионоселективной мембраны органическими соединениями, что приведет к неисправности электрода [8].

Второй прием заключается в добавлении исследуемой пробы к стандартной добавке. В этом случае риск «отравления» электрода органическими веществами снижается, а мешающее влияние тех или иных ионов можно снизить путем введения в раствор стандартной добавки комплексообразующих реагентов [9].

Исходя из этого при определении аммонийного азота в поверхностных и сточных водах целесообразно применять метод добавки исследуемой пробы к стандартной добавке.

Целью исследования является усовершенствование методики РД 52.24.394-2012 (Вариант 1) для определения ионов аммония в концентрациях от 2 г/дм^3 до 9 г/дм^3 включительно в поверхностных водах путем использования метода добавки разбавленной пробы к стандартному раствору. Выбор диапазона концентраций обусловлен тем, что значения концентраций аммонийного азота в пойменных озерах в зоне Кирово-Чепецкого химического комбината как объекта последующего применения методики варьирует именно в данном диапазоне.

Материалы и методы

Выполнение измерений по усовершенствованной методике потенциометрическим методом с ионоселективным пленочным электродом (ЭЛИС-121NH₄) в диапазоне концентраций от $2,0$ до $9,0 \text{ г/дм}^3$ включительно основано на изменении потенциалов электрода в зависимости от активности ионов аммония в стандартном растворе и в стандартном растворе с добавкой исследуемой разбавленной пробы. Перед выполнением измерения устанавливают кратность разведения исследуемой пробы путем ориентировочного формального титрования и наклон электродной функции используемого электрода по измерению разности электродных потенциалов в двух стандартных растворах солей аммония с концентрациями $2,0$ и 20 мг/дм^3 . Выбор концентрации стандартных растворов основан на том, что значения электродных потенциалов для данных концентраций находятся в линейном диапазоне, как если бы определение велось по методу градуировочного графика.

Принципиально новым в усовершенствованной методике, по сравнению с РД 52.24.394-2012 (Вариант 1), является то, что применяется метод добавок исследуемой пробы к стандартному раствору, а не метод градуировочного графика. Кроме того, в качестве буферного рас-



твора для поддержания ионной силы (БРОИС) используется раствор хлорида кальция, а не раствор трис-(гидроскиметил)-аминометана (ТРИС). Мешающее влияние матрицы снижается за счет предварительного разбавления исследуемой пробы, а не способом перегонки. Регламентирован процесс разбавления.

Валидация усовершенствованной методики проводилась согласно действующим на территории Российской Федерации нормативно-техническим документам ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 и РМГ 61-2010 [10–14].

Использовались семь контрольных образцов с концентрациями ионов аммония в диапазоне от 2,0 до 9,0 г/дм³ включительно. Каждый

образец исследовался 6 раз в двух последовательных повторениях. Всего проведено 84 исследования.

Результаты и их обсуждение

Исходные результаты измерений содержания ионов аммония в исследуемых образцах по усовершенствованной методике представлены в табл. 1, где жирным шрифтом выделены концентрации контрольных образцов, а звездочкой отмечены статистически значимые выбросы, установленные с помощью критериев Мандела и их графического анализа, Кохрена и Граббса. Результаты, отмеченные звездочкой, не использовались в расчетах.

Таблица 1 / Table 1

Исходные данные валидационного исследования
Initial data of validation study

| Серия (p_j) / Series (p_j) | Концентрация контрольных образцов, г/дм ³ / The concentration of control samples, gm/cdm | | | | | | |
|--|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 2,000 | 2,219 | 4,901 | 5,505 | 6,100 | 7,212 | 9,001 |
| 1 | 2,075 | 2,480 | 5,475 | 5,810 | 6,005 | 7,535 | 8,430 |
| 2 | 2,020 | 2,320 | 4,965 | 5,470 | 5,345 | 7,070 | 9,085 |
| 3 | 2,425* | 2,490* | 5,155 | 6,570* | 6,750 | 7,270 | 8,720 |
| 4 | 2,035 | 2,210 | 4,615 | 5,205 | 5,525 | 6,875 | 8,575 |
| 5 | 1,925 | 2,125 | 4,890 | 5,100 | 5,865 | 7,280 | 8,980 |
| 6 | 2,010 | 2,225 | 4,665 | 5,160 | 5,500 | 7,070 | 8,880 |
| Средняя концентрация (m_j), г/дм ³ / Average concentration (m_j), gm/cdm | 2,013 | 2,272 | 4,961 | 5,349 | 5,832 | 7,183 | 8,778 |

Наличие данных выбросов может быть объяснено ошибкой при разведении исследуемого образца, неправильным считыванием показаний с прибора, неправильным отсчетом объема добавки и иными ошибками выполнения аналитического определения.

Для установления метрологических характеристик методики производился расчет дисперсий повторяемости (S_{rj}), межлабораторной дисперсии (S_{Lj}) и дисперсии воспроизводимости (S_{Rj}). Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Расчеты дисперсий для установления метрологических характеристик
Variance calculations to establish metrological characteristics

| Уровень / Level | p_j | m_j | s^2_{rj} | s_{rj} | s^2_{Lj} | s_{Lj} | s^2_{Rj} | s_{Rj} |
|-----------------|-------|-------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| 1 | 5 | 2,013 | 0,0014 | 0,0378 | 0,0054 | 0,0731 | 0,0068 | 0,0823 |
| 2 | 5 | 2,272 | 0,0007 | 0,0272 | 0,0363 | 0,1904 | 0,0370 | 0,1923 |
| 3 | 6 | 4,961 | 0,0633 | 0,2516 | 0,1740 | 0,4172 | 0,2373 | 0,4872 |
| 4 | 5 | 5,349 | 0,0247 | 0,1570 | 0,1605 | 0,4006 | 0,1851 | 0,4303 |
| 5 | 6 | 5,832 | 0,0943 | 0,3071 | 0,4790 | 0,6921 | 0,5733 | 0,7572 |
| 6 | 6 | 7,183 | 0,1094 | 0,3307 | 0,0498 | 0,2232 | 0,1592 | 0,3990 |
| 7 | 6 | 8,778 | 0,1077 | 0,3282 | 0,0706 | 0,2657 | 0,1783 | 0,4223 |



Рассмотрение данных, содержащихся в табл. 2, не обнаруживает какой-либо зависимости прецизионности (дисперсий) от среднего значения, поэтому нет необходимости находить соответствующее функциональное соотношение.

Кроме указанных дисперсий была проведена оценка правильности определения содержания аммонийного азота в каждом исследуемом образце с помощью критерия Стьюдента. Результаты расчета показали отсутствие значи-

мого систематического смещения результатов определения от истинного значения концентрации исследуемых образцов.

По вычисленным значениям дисперсий рассчитывались значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности. Результаты определения данных метрологических характеристик разработанной методики для двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Результаты определения метрологических характеристик методики
The results of determination of the metrological characteristics of the method

| Диапазон концентрации ионов аммония г/дм ³ / Ammonium ion concentration range, gm/cdm | Показатель повторяемости σ_r , % / Indicator of periodicity σ_r , % | Показатель воспроизводимости σ_R , % / Indicator of reproducibility σ_R , % | Показатель точности $\pm\delta$, % / Accuracy indicator $\pm\delta$, % |
|--|---|---|--|
| От 2,0 до 9,0 включ. / 2.0 to 9.0 incl. | 6 | 10 | 26 |

Если предположить, что проводилось измерение концентраций аммония в диапазоне от 2,0 до 9,0 г/дм³ по усовершенствованной методике и

методике-прототипу, то суммарная погрешность результатов определения будет выглядеть так, как представлено в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Сравнительная характеристика погрешностей определения аммония
Comparative characteristics of the errors in the determination of ammonium

| Опорное значение, г/дм ³ / Reference value, gm/cdm | Усовершенствованная методика, г/дм ³ / Advanced method, gm/cdm | РД 52.24.394-2012 (Вариант 1), г/дм ³ / RD 52.24.394-2012 (Variant 1), gm/cdm |
|---|---|--|
| 2,0 | $\pm 0,5$ | $\pm 0,5$ |
| 3,4 | $\pm 0,9$ | $\pm 0,9$ |
| 4,8 | $\pm 1,2$ | $\pm 1,2$ |
| 6,2 | $\pm 1,6$ | $\pm 1,6$ |
| 7,6 | $\pm 2,0$ | $\pm 1,9$ |
| 9,0 | $\pm 2,3$ | $\pm 2,3$ |

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что величина суммарной погрешности по усовершенствованной методике не отличается от величины суммарной погрешности по РД 52.24.394-2012 (Вариант 1).

Использование метода добавки разбавленной пробы к стандартному раствору вместо метода градуировочного графика позволило сократить время исследования с 2 часов до 40 минут.

Использование в качестве БРОИС раствора хлорида кальция с массовой концентрацией 100 мг/дм³ оправданно, так как показания прибора были стабильными и «дрейфа» потенциала не наблюдалось. Кроме того, именно хлорид

кальция рекомендуют использовать в качестве БРОИС разработчики электрода при потенциометрическом определении.

Регламентирование процедуры разведения позволяет, во-первых, ориентировочно определить содержание ионов аммония в исследуемой пробе, во-вторых, избежать возможных разностей и ошибок при проведении процедуры разведения.

Возможным недостатком разработанной методики может являться то, что даже при предварительном разведении исследуемой пробы и минимальной добавке не исключено мешающее влияние матрицы на результат определения.



Это связано с тем, что фиксирование аналитического сигнала находится в области довольно низких концентраций – от 2 до 20 мг/дм³, – а коэффициенты селективности используемого в методике электрода, например к ионам железа и марганца, не установлены. Кроме того, известно, что мембранные электроды чувствительны к органическим веществам, образующим пленки, поэтому необходимо установить влияние на результат определения синтетических поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов.

Заключение

Таким образом, в ходе валидационного исследования усовершенствованной методики потенциометрического количественного определения ионов аммония в диапазоне концентраций от 2,0 до 9,0 г/дм³ по методу добавок разбавленной пробы к стандартному раствору установлено, что показатель повторяемости составляет 6%, показатель воспроизводимости 10% и показатель точности – 26%.

При сравнении величины погрешностей результатов определения методик отмечено, что величины погрешностей не отличаются, поэтому с точки зрения точности определения методики равнозначны.

Список литературы

1. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши: РД 52.24.309-2016 : [утв. заместителем руководителя Росгидромета 08.12.2016]. Ростов н/Д : Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2016. 100 с.
2. Ашихмина Т. Я., Дабах Е. В., Кантор Г. Я., Лемешко А. П., Скугорева С. Г., Адамович Т. А. Изучение состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 18–26.
3. Ашихмина Т. Я., Дабах Е. В., Кантор Г. Я., Лемешко А. П., Скугорева С. Г., Адамович Т. А. Состояние природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Вестн. Ин-та биологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 3. С. 9–15.
4. Скугорева С. Г., Прошина А. Н., Журавлева Е. С. Оценка содержания нитрат-ионов и катионов аммония в воде водных объектов в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития : материалы VII Всерос. науч.-практ. конф. : в 2 ч. Ч. 2. Киров : ООО «Лобань», 2009. С. 160–166.
5. Волков А. А. Охрана окружающей среды // Законность. 2013. № 5. С. 26–28.
6. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2012 году : Региональный доклад / под общ. ред. А. В. Албеговой. Киров : ООО «Кировская областная типография», 2013. 192 с.
7. Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами: РД 52.24.394-2012: [утв. заместителем руководителя Росгидромета 03.04.2012]. Ростов н/Д : Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 30 с.
8. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М. : Протектор, 2000. 848 с.
9. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М. : Мир, 1980. 283 с.
10. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002: [принят и введен в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 № 161-ст]. М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2002. 42 с.
11. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: РМГ 61-2010 [принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25.11.2010 № 38)]. М. : Стандартинформ, 2013. 58 с.
12. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. 320 с.
13. Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, № 5. P. 835–855.
14. Funk W., Dammann V., Donnevert G. Quality assurance in analytical chemistry : Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering. Germany : John Wiley & Sons, 2007. 300 p.

Образец для цитирования:

Шатунов В. М., Фокина А. И., Ашихмина Т. Я. Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 268–274. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>



Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration

V. M. Shatunov, A. I. Fokina, T. Ya. Ashikhmina

Vladislav M. Shatunov, <https://orcid.org/0000-0002-2420-9664>, Federal Center for Hygiene and Epidemiology in the Kirov Region, 64A Svobody St., Kirov 610000, Russia, vladislav.shat@yandex.ru

Anna I. Fokina, <https://orcid.org/0000-0001-8265-8882>, Vyatka State University, 198 Lenin St., Kirov 610000, Russia, annushka-fokina@mail.ru

Tamara Ya. Ashikhmina, <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>, Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28 Communisticheskaya St., Syktyvkar 167982, Komi Republic, Russia, usr08619@vyatsu.ru

The problem of choosing a technique for determining ammonium ions, in concentrations above 1 gm/cdm, in surface waters, as in complex matrix, is one of the important problems of monitoring the condition of water bodies contaminated with ammonium salts. The solution to this problem will allow us to reliably assess the ecological condition of water bodies and the degree of reduction of environmental load during pollution elimination measures. Potentiometric methods have high accuracy and sensitivity, they are economical and make it possible to determine the analyte in turbid and colored matrices. Accordingly, potentiometric methods of analysis can be used to determine ammonium ions in surface waters because of their obvious advantages. But, conventional potentiometric determination techniques have several disadvantages. For example, great time consumption and low reproducibility due to preliminary distillation. In addition, high concentrations of ammonium ions and the complexity of the surface water composition lead to problems with the use of the calibration graph method, since in the process of determination it is necessary to apply multiple dilution, which results in an error in the determination. Accordingly, the possibility of using the additive method in conjunction with dilution was investigated. The article presents the main results of a validation study of an improved method for the quantitative determination of ammonium ion concentrations in the range from 2.0 gm/cdm to 9.0 gm/cdm with the help of the potentiometric method using the additive method in conjunction with dilution. The values of indicators of repeatability, reproducibility and accuracy of the method were established and turned out to be 6, 10 and 26%, respectively. The insignificant difference in the accuracy of the results obtained using the improved method and the prototype method was established.

Keywords: ammonium ion, surface water, potentiometry, additive method, validation.

Received: 24.09.2019 / Accepted: 15.11.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. *Organizatsiya i provedeniye rezhimnykh nablyudeniya za sostoyaniyem i zagryazneniyem poverkhnostnykh vod sushi: RD 52.24.309-2016: [utv. zamestitelem rukovoditelya Rosgidrometa 08.12.2016].* [Organization and conduct of operational monitoring of the state and pollution of surface water of the land: RD 52.24.309-2016: [approved. Deputy Head of Roshydromet 12.08.2016]. Rostov-on-Don, Roshydromet, FSBI "GHI", 2016. 100 p. (in Russian).
2. Ashikhmina T. Ya., Dabakh E. V., Kantor G. Ya., Lemeshko A. P., Skugoreva S. G., Adamovich T. A. Research of the state of the natural complex within the zone of influence of Kirovo-Chepetsk chemical plant. *Theoretical and Applied Ecology*, 2010, no. 3, pp. 18–26 (in Russian).
3. Ashikhmina T. Ya., Dabakh E. V., Kantor G. Ya., Lemeshko A. P., Skugoreva S. G., Adamovich T. A. Condition of natural complexes in impact zone of Kirovo-Chepetsk Chemical Plants. *Bulletin of the Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2012, no. 3, pp. 9–15 (in Russian).
4. Skugoreva S. G., Proshina A. N., Zhuravleva E. S. Otsenka soderzhaniya nitrat-ionov i kationov ammoniya v vode vodnykh ob'yektov v zone vliyaniya Kirovo-Chepetskogo khimicheskogo kombinata [Assessment of the content of nitrate ions and ammonium cations in water of water bodies in the zone of influence of the Kirov-Chepetsk Chemical Combine]. *Problemy regional'noy ekologii v usloviyakh ustoychivogo razvitiya: materialy VII Vseros. nauch.-prakt. konf.: v 2 ch. Ch. 2* [Problems of Regional Ecology in the Conditions of Sustainable Development: Materials VII All-Russian Scientific and Practical Conference: in 2 parts. Part 2]. Kirov, Loban Publ., 2009, pp. 160–166 (in Russian).
5. Volkov A. A. Environmental protection. *Zakonnost'*, 2013, no. 5, pp. 26–28 (in Russian).
6. Albegova A. V., ed. *O sostoyanii okruzhayushchey sredy Kirovskoy oblasti v 2012 godu: Regional'nyy doklad* [On the state of the environment of the Kirov region in 2012: Regional report]. Kirov, "Kirovskaya oblastnaya tipografiya", 2013. 192 p. (in Russian).
7. *Massovaya kontsentratsiya ammoniynogo azota v vodakh. Metodika izmereniy potentsiometricheskim metodom s ionoselektivnymi elektrodami: RD 52.24.394-2012: [utv. zamestitelem rukovoditelya Rosgidrometa 03.04.2012]* [Mass concentration of ammonia nitrogen in water. Measurement procedure by potentiometric method with ion-selective electrodes: RD 52.24.394-2012: [approved. Deputy Head of Roshydromet 04.03.2012]]. Rostov-on-Don, Rosgidromet, FGBU "GKHI", 2012. 30 p. (in Russian).
8. Fomin G. S. *Voda. Kontrol' himicheskoy, bakterial'noy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Water. Inspection of chemical, bacteriological and radiation safety according to International standards]. Moscow, Protektor Publ., 2000. 848 p. (in Russian).
9. Kamman K. *Rabota s ionoselektivnymi elektrodami* [Work with ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1980. 283 p. (in Russian).
10. *Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniy. Chast' 2. Osnovnoy metod opredele-*



niya povtoryayemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmereniy: GOST R ISO 5725-2-2002: [prinyat i vveden v deystviye postanovleniyem Gosstandarta Rossii ot 23.04.2002 № 161-st]. [Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 2. The main method for determining the repeatability and reproducibility of the standard measurement method: GOST R ISO 5725-2-2002: [adopted and enforced by resolution of the Gosstandart of Russia of 04.23.2002 № 161-st]]. Moscow, IPK «Izdatel'stvo standartov», 2002. 42 p. (in Russian).

11. *Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki: RMG 61-2010 [prinyat Mezghosudarstvennym sovetom po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii (protokol ot 25.11.2010 № 38)]* [Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods: RMG 61-2010 [adopted by the Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (Minutes №. 38 of November 25, 2010)]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 58 p. (in Russian).
12. Prichard E., Barvik V. *Kontrol'kachestva v analiticheskoy himii* [Quality assurance in analytical chemistry]. St. Petersburg, COP «Professiya», 2014. 320 p. (in Russian).
13. Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 2002, vol. 74, no. 5, pp. 835–855.
14. Funk W., Dammann V., Donnevert G. *Quality assurance in analytical chemistry: Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering*. Germany, John Wiley & Sons, 2007. 300 p.

Cite this article as:

Shatunov V. M., Fokina A. I., Ashikhmina T. Ya. Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 268–274 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>



УДК 544.723.232

Исследование сорбции бензимидазолов методом ВЭЖХ на модифицированных силикагелях и сверхшитом полистироле



А. А. Ядро́ва, Р. В. Шафи́гулин, А. В. Була́нова

Ядро́ва Анастасия Александровна, аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, yadrovaaa@mail.ru

Шафи́гулин Роман Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, shafiro@mail.ru

Була́нова Андже́ла Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, av.bul@yandex.ru

Одной из приоритетных задач, стоящих перед фармацевтической промышленностью, являются производство качественной, эффективной и безопасной фармацевтической продукции и импортозамещение лекарственных препаратов. Бензимидазол и его производные являются активными веществами многих лекарственных препаратов благодаря широкому спектру проявляемой ими фармакологической активности. В настоящей работе изучена сорбция впервые синтезированных производных бензимидазола из жидких сред. Наиболее подходящим методом, применяемым для анализа биологически активных веществ, в частности лекарственных препаратов, является обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ). В работе рассчитаны термодинамические характеристики сорбции бензимидазола и его впервые синтезированных 14 производных из водно-ацетонитрильных растворов на гексадецил- и октадецилсиликагелях, а также на сверхшитом полистироле (СПС). Рассчитаны энтальпии и энтропийные составляющие сорбции. Изучено влияние состава и природы органического модификатора на термодинамические характеристики сорбции бензимидазолов.

Ключевые слова: бензимидазолы, сорбция биологически активных соединений, ВЭЖХ, сверхшитый полистирол (СПС), модифицированные силикагели.

Поступила в редакцию: 02.12.2019 / Принята: 26.02.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-2-275-283>

Введение

Одной из приоритетных задач, стоящих перед фармацевтической промышленностью, являются производство качественной, эффективной и безопасной фармацевтической продукции и импортозамещение лекарственных препаратов [1]. В связи

с этим растет интерес к поиску биологически активных соединений для создания новых или модернизации имеющихся лекарственных препаратов [2–4], поэтому важной задачей химиков является изучение физико-химических свойств, в частности сорбции из жидких растворов, впервые синтезированных биологически активных соединений (БАС) [5–6].

Исследование процессов сорбции БАС и приоритетное извлечение их из смесей, в том числе из биологических жидкостей, позволяет изучать фармакокинетику вещества, осуществлять его идентификацию для контроля качества субстанций и лекарственных препаратов в целях предотвращения оборота фальсифицированной, контрафактной и субстандартной продукции [7–9].

Наиболее подходящим методом, применяемым для исследования сорбции лекарственных препаратов из жидких сред, является обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) [10]. Модифицированные силикагели и сверхшитые полистиролы (СПС) зарекомендовали себя как эффективные, недорогие и химически инертные сорбенты для исследования лекарственных препаратов и их смесей методом ОФ ВЭЖХ [11, 12]. Лекарственные средства на основе бензимидазола и его производных распространены в современной фармацевтике, так как проявляют разную фармакологическую активность [13], поэтому была изучена сорбция впервые синтезированных бензимидазолов в условиях ОФ ВЭЖХ на модифицированных силикагелях и СПС, который применяется в качестве энтеросорбента в медицине [14]. Важным моментом при изучении сорбции соединений является исследование взаимосвязи «структура – свойство», позволяющее выявить влияние структуры соединения на его сорбционные характеристики и, следовательно, подбирать оптимальные условия для приоритетного извлечения исследуемых соединений из жидких растворов [15, 16]. Целью настоящей работы явилось изучение сорбции впервые синтезированных биологически активных производных бензимидазола из водно-органических растворов на октадецилсиликагеле, гексадецилсиликагеле и СПС методом ОФ ВЭЖХ.



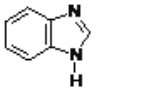
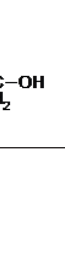
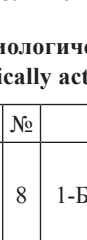
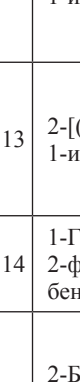
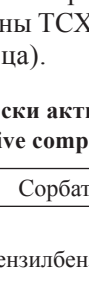
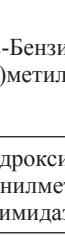
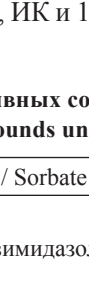
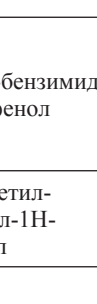
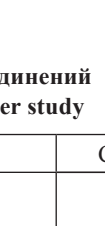

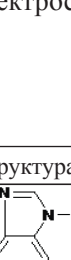
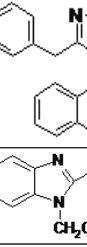

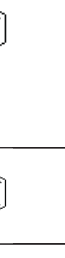

Материалы и методы

Исследование проводили на микроколонном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» с УФ-спектрофотометрическим детектором. Детектирование осуществляли при длинах волн 210, 254 и 300 нм. В качестве элюентов были использованы водно-ацетонитрильные растворы разного количественного состава. Диапазон концентраций органического модификатора в подвижной фазе подбирался для каждого из исследуемых сорбентов в соответствии с особенностью их взаимодействия с сорбатами. Температуру колонок варьировали от 35 до 75° С ($\pm 0.3^\circ$ С), с шагом в 10° С. Элюирование осуществляли в изократическом режиме; перед каждым анализом колонки регенерировали в течение 15 мин и термостатировали в твердотельном электрическом термостате.

Исследование проводили в линейной области изотермы сорбции, используя сильно разбавленные растворы бензимидазолов. В качестве неполярных сорбентов были использованы: октадецилсиликагель ProntoSil 120-5-C18 AQ(C₁₈), удельная площадь поверхности сорбента – 300 м²/г; гексадецилсиликагель Диасфер (C₁₆); монодисперсный сверхсшитый полистирол (СПС) со степенью сшивки 150%: размер частиц 3.2 мкм, удельная площадь поверхности – 1000 м²/г.

Объектами настоящего исследования являлись бензимидазол и 14 впервые синтезированных его производных. Чистота и структура рассматриваемых соединений были подтверждены ТСХ, ИК и 13С ЯМР-спектроскопией (таблица).

Структуры исследуемых биологически активных соединений
The structures of the biologically active compounds under study

| № | Сорбат / Sorbate | Структура / Structure | № | Сорбат / Sorbate | Структура / Structure |
|---|---|---|----|---|---|
| 1 | Бензимидазол |  | 8 | 1-Бензилбензимидазол |  |
| 2 | 1-Гидроксиметил-бензимидазол |  | 9 | 1-(4-Бензилоксибензил) бензимидазол |  |
| 3 | [(2-Метил-1Н-бензимидазол-1-ил)метил] фенол |  | 10 | 2-Аминобензимидазол |  |
| 4 | 2-[(2-Метил-1Н-бензимидазол-1-ил)метил] фенол |  | 11 | 2-[(4,6-Динитро бензимидазол-1-ил) метил] фенол |  |
| 5 | 4-[(1Н-Бензимидазол-1-ил)метил] фенол |  | 12 | 4-[(2-Бензил-бензимидазол-1-ил)метил] фенол |  |
| 6 | 2-Гидроксиметилбензимидазол |  | 13 | 2-[(2-Бензил-бензимидазол-1-ил)метил] фенол |  |
| 7 | 2-Бензилбензимидазол |  | 14 | 1-Гидроксиметил-2-фенилметил-1Н-бензимидазол |  |
| | | | 15 | 2-Бензил-1-(3-фенилпропил)-1Н-бензимидазол |  |



Результаты и их обсуждение

Термодинамические особенности сорбции бензимидазолов

Для расчета термодинамических характеристик использовали температурную зависимость фактора удерживания. В небольшом интервале рабочих температур зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейна и можно использовать следующее выражение для расчета стандартных термодинамических характеристик [17]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} + \ln \varphi = -\frac{\Delta H^o}{RT} + A, \quad (1)$$

где ΔH^o и ΔS^o – изменение стандартной энтальпии и энтропии процесса перехода сорбата из водно-ацетонитрильного раствора в фазу сорбента; φ – фазовое отношение хроматографической колонки, равное отношению объема сорбционной фазы к свободному объему колонки ($\varphi = V_s/V_M$); $A = \left(\frac{\Delta S^o}{R} + \ln \varphi\right)$ – энтропийная составляющая

процесса (величина, пропорциональная величине изменения стандартной энтропии). Погрешность расчета факторов удерживания не превышала 3%, а термодинамических величин – 5%.

Значения изменений стандартных энтальпий при переходе сорбата из объемной фазы в поверхностный слой сорбента невысокие (не превышают 20 кДж/моль). Это, очевидно, связано с сольватационными эффектами в элюенте и в поверхностном слое сорбента, а также с конкурентной сорбцией бензимидазолов и компонентов подвижной фазы. Рассчитанная величина энтальпии сорбции представляет собой суммарную теплоту всех этих процессов.

Сравнительные диаграммы изменений стандартных энтальпий сорбции для исследуемых производных бензимидазола в системах «водно-ацетонитрильный элюент – октадецилсиликагель», «водно-ацетонитрильный элюент – гексадецилсиликагель» и «водно-ацетонитрильный элюент – СПС» представлены на рис. 1.

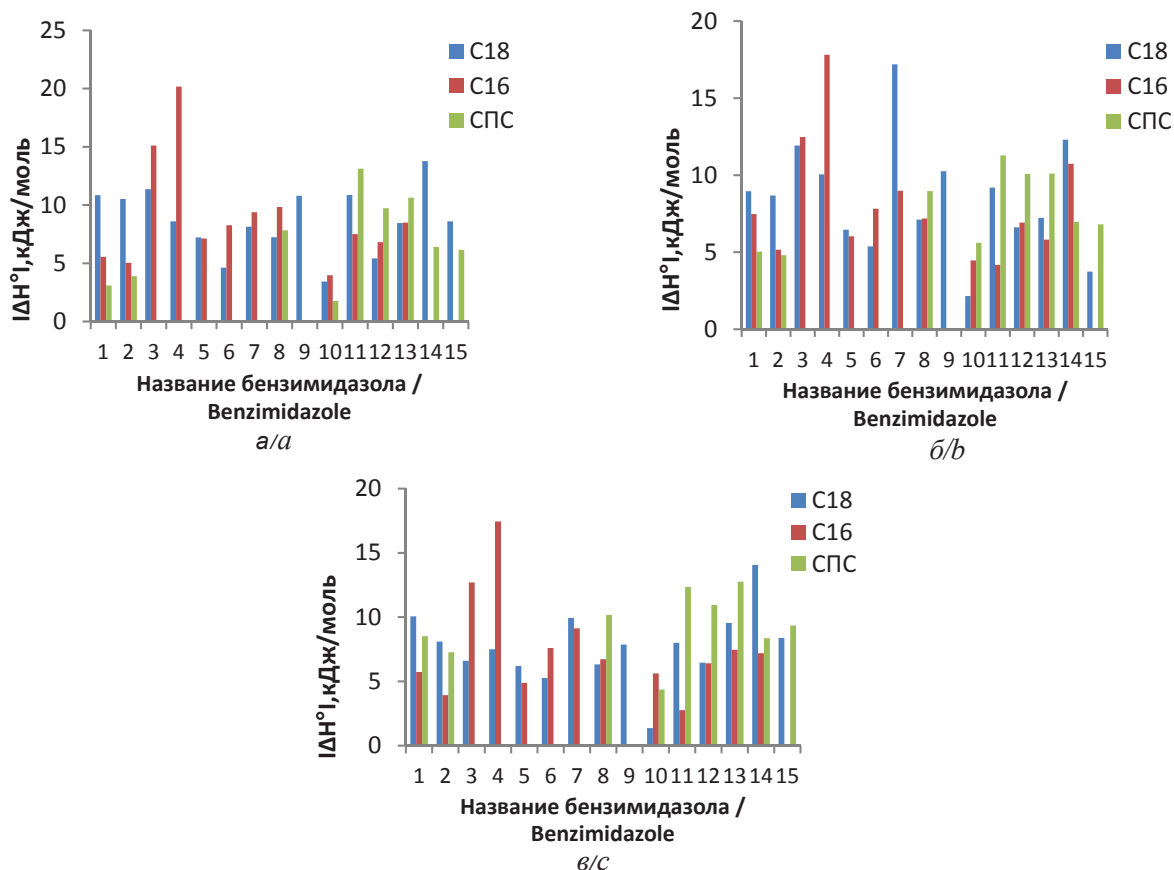


Рис. 1. Сравнительные диаграммы значений энтальпий сорбции для исследуемых производных бензимидазола в системах «водно-ацетонитрильный элюент – октадецилсиликагель», «водно-ацетонитрильный элюент – гексадецилсиликагель» и «водно-ацетонитрильный элюент – СПС» при содержании органического модификатора 55 об.% (а), 65 об.% (б) и 75 об.% (в) (цвет online)

Fig. 1. Comparative diagrams of enthalpy sorption for the studied derivatives of benzimidazole in “water-acetonitrile eluent – octadecyl silica gel”, “water-acetonitrile eluent – hexadecyl silica gel” and “water-acetonitrile eluent – HCP” systems with 55 vol. % (a), 65 vol. % (b) and 75% vol. (c) content of organic modifier (color online)



Из представленных на рис. 1 диаграмм следует, что для бензимидазолов № 3, 4, 6, 10 и 12 (см. таблицу) значения энтальпий выше на гексадецилсиликагеле. Это говорит о большей сорбционной способности системы «водно-ацетонитрильный раствор – гексадецилсиликагель» по сравнению с системой «водно-ацетонитрильный раствор – октадецилсиликагель» для этих объемных соединений. Для производных бензимидазола, характеризующихся большими объемами и имеющих в своей структуре гидрофобные заместители значения энтальпий в системе «водно-ацетонитрильный раствор – сверхсшитый полистирол (СПС)» больше, чем в системах с октадецил- и гексадецилсиликагелем. Исключением является соединение № 14, энтальпия сорбции которого ниже, чем в системах с модифицированными силикагелями. Вероятно, это связано с наличием гидроксиметиленовой группы в структуре соединения, способной вступать в специфическое взаимодействие с подвижной фазой.

Основным типом межмолекулярного взаимодействия при сорбции сорбатов на сильно гидрофобных неполярных сорбентах из полярного водно-ацетонитрильного раствора являются дисперсионные взаимодействия. Таким образом, можно предположить, что для изучаемых бензимидазолов физико-химические закономерности процесса при сорбции схожи и должна существовать линейная корреляционная термодинамическая зависимость между энтальпией и энтропией, описываемая уравнением

$$\Delta H^{\circ} = \beta \Delta S + \Delta G_{\beta}^{\circ}, \quad (2)$$

где β – температура компенсации, ΔG_{β}° – изменение свободной энергии взаимодействия при температуре β . В настоящей работе была рассчитана величина A , являющаяся вторым слагаемым в уравнении (1). Зависимость между энтальпией сорбции и величиной A представлена на рис. 2.

В системах «гексадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор» прослеживается энтальпийно-энтропийная компенсация. Это, по-видимому, связано с тем, что роль гидрофобного эффекта в этой системе снижена и определяющими являются специфические взаимодействия в объемной фазе. Для системы с гидрофобным октадецилсиликагелем термодинамическая компенсация несколько нарушается на фазе с большим содержанием воды.

В системе «СПС – водно-ацетонитрильный раствор» на всех компенсационных диаграммах можно выделить несколько групп сорбатов, что особенно прослеживается с увеличением со-

держания воды в элюенте. Первая группа представляет собой бензимидазол и его производные, молекулы которых характеризуются небольшими объемами и содержат в своей структуре гидрофильные amino- и гидроксиметиленовые заместители (сорбаты № 1, 2 и 10). Бензимидазол, в структуре которого содержится две нитрогруппы (сорбат № 11), характеризуется высокими значениями энтальпии и энтропийной составляющей. Это, очевидно, связано с тем, что нитрогруппы, могут специфически взаимодействовать с ароматическими структурами сетки сверхсшитого полистирола. Отдельную группу на рис. 2 представляют производные бензимидазола, содержащие объемные гидрофобные заместители (сорбаты № 8, 12, 13, 14 и 15), характеризующиеся промежуточными значениями энтальпий.

Таким образом, из рис. 2. следует, что сорбция исследуемых бензимидазолов на СПС протекает по различным механизмам в зависимости от природы функциональных групп в молекулах сорбатов.

Влияние состава элюента на сорбцию бензимидазолов

Изучена взаимосвязь концентрации органического модификатора в элюенте и факторов удерживания в рамках модели Снайдера – Сочевинского. Зависимости в соответствующих координатах для исследуемых ВЭЖХ-систем представлены на рис. 3.

Коэффициенты детерминации уравнений Снайдера – Сочевинского достаточно высокие, что указывает на возможность применения этой модели для описания сорбции изучаемых бензимидазолов в системах «водно-ацетонитрильный раствор – октадецилсиликагель», «водно-ацетонитрильный раствор – гексадецилсиликагель» и «водно-ацетонитрильный раствор – СПС» в используемом концентрационном интервале органического модификатора (45–85 об%).

Тем не менее из графиков (см. рис. 3) следует, что модель Снайдера – Сочевинского не выполняется для сорбатов №№ 1, 2 и 4 в системе «водно-ацетонитрильный раствор – СПС». Эти соединения характеризуются наименьшими объемами и содержат в своей структуре amino- и гидроксиметиленовые заместители, усиливающие специфические взаимодействия молекул сорбатов с подвижной фазой. Линейность нарушается при переходе от 75%-го содержания ацетонитрила к 85%-му. Это выражается в росте удерживания рассматриваемых соединений с увеличением содержания органического модификатора, что не совсем типично для ОФ ВЭЖХ. По-видимому, это связано с тем, что при

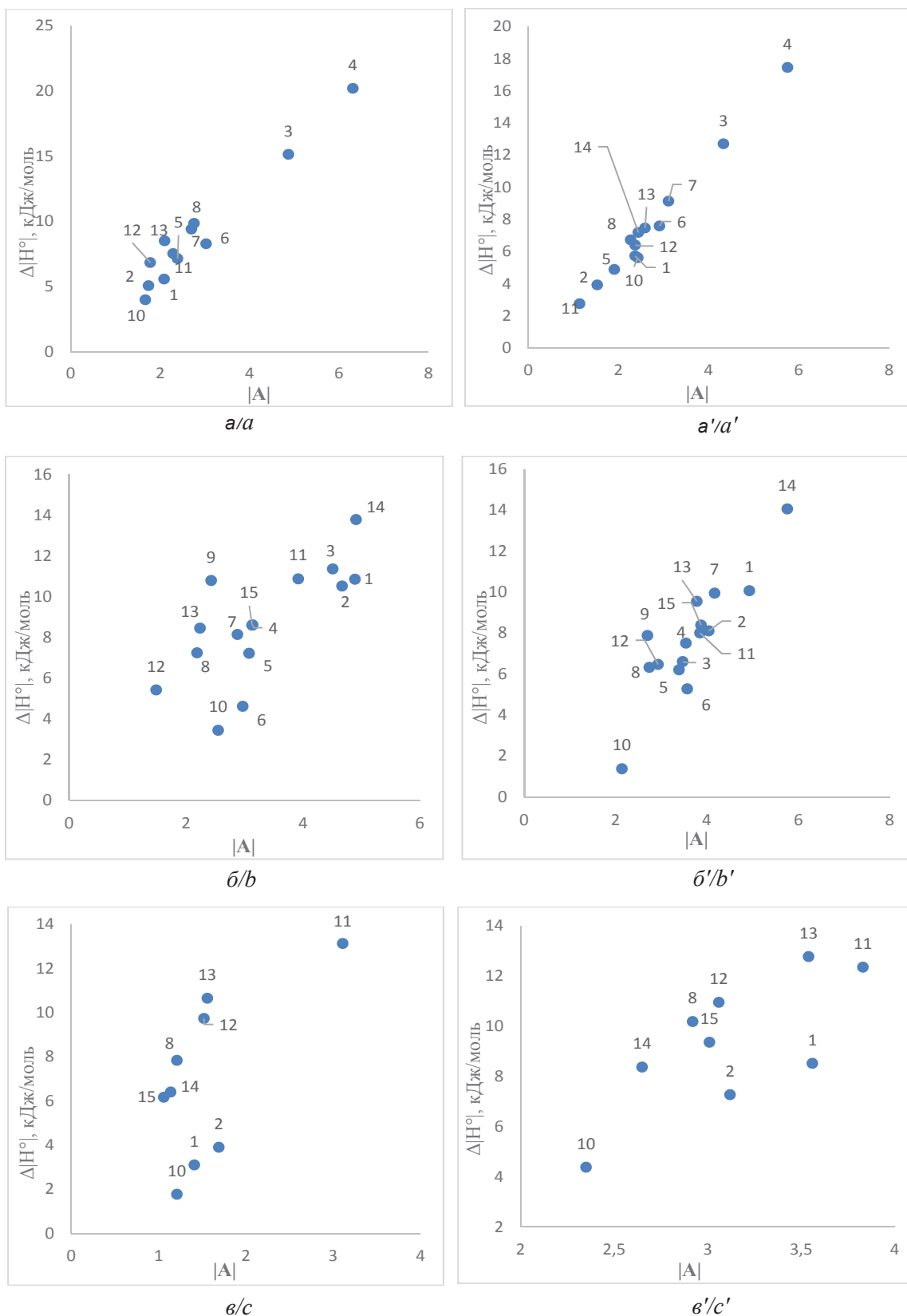


Рис. 2. Энтальпийно-энтропийные компенсации процесса сорбции бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов (а, б, в) CH₃CN / вода – 55/45 и (а', б', в') CH₃CN / вода – 75/25 об. % на C₁₆ (а, а'), C₁₈ (б, б') и СПС (в, в')
 Fig. 2. Enthalpy-entropy compensation of the benzimidazoles sorption process from water-acetonitrile solutions (a, b, c) CH₃CN / H₂O – 55/45 vol. % and (a', b', c') CH₃CN / H₂O – 75/25 vol. % on C₁₆ (a, a'), C₁₈ (b, b') and HCP (b, b')

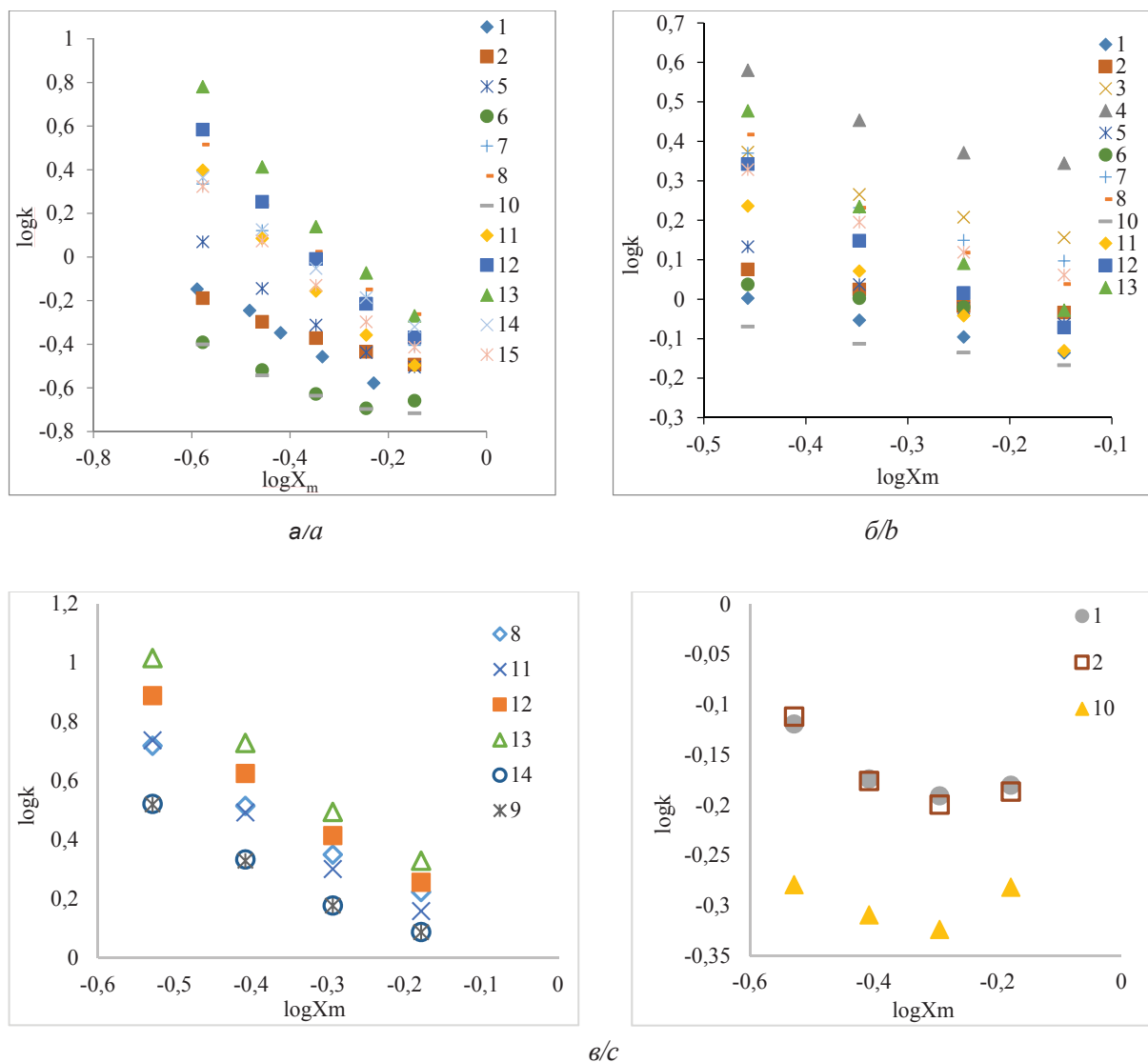


Рис. 3. Зависимости между фактором удерживания и объемной долей ацетонитрила в элюенте для исследуемых производных бензимидазола на октадецилсиликагеле (а) с18, гексадецилсиликагеле (б) и СПС (в)
Fig. 3. Dependences between retention factor and volumetric fraction of acetonitrile in the eluent for benzimidazole derivatives under study on octadecyl silicagel (a) c18, hexadecyl silicagel (b) c16 and HCP (c)

высоком содержании ацетонитрила трехмерная структура СПС будет иметь такую конформацию, при которой маленькие молекулы будут сильнее проникать в «поры» сорбента, при этом взаимодействие с ароматическими фрагментами сверхсшитого полистирола будет увеличиваться.

На рис. 4 представлена сравнительная диаграмма угловых коэффициентов уравнения Снайдера – Сочевинского для изучаемых бензимидазолов в трех исследуемых ВЭЖХ-системах.

Сравнивая угловые коэффициенты (n) уравнений Снайдера – Сочевинского для исследуемых бензимидазолов в системах с тремя сорбентами, можно видеть, что система «водно-ацетонитрильный раствор – октадецилсиликагель»

характеризуется их наибольшими значениями. Это указывает на то, что в этой системе одна молекула бензимидазола вытесняет большее число молекул органического модификатора с поверхности октадецилсиликагеля.

Заключение

Изучены общие закономерности сорбции впервые синтезированных производных бензимидазола в системах «октадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор», «гексадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор» и «сверхсшитый полистирол – водно-ацетонитрильный раствор». Рассчитаны величины изменения энтальпии и энтропийные

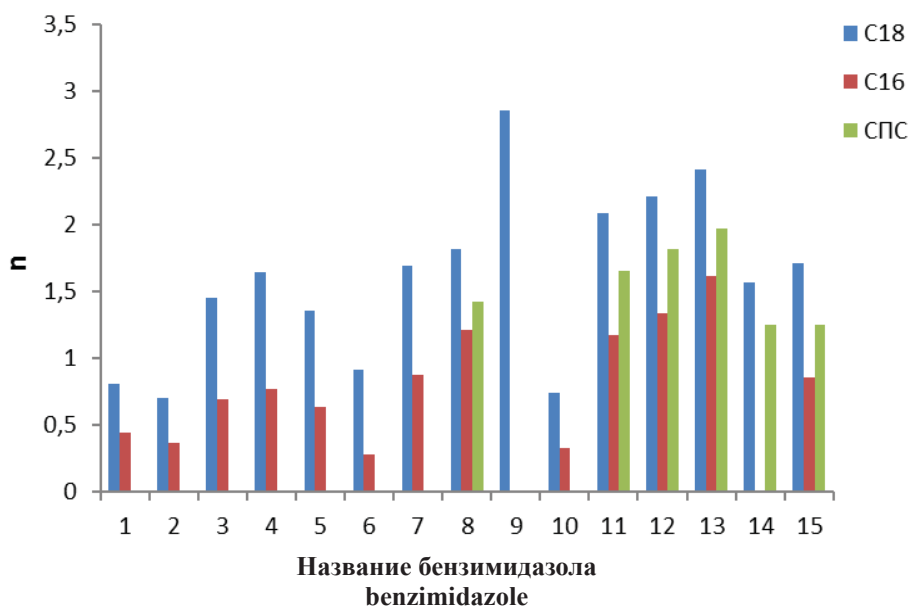


Рис. 4. Сравнительная диаграмма угловых коэффициентов уравнений Снайдера – Сочевинского для исследуемых бензимидазолов в системах «водно-ацетонитрильный раствор – октадецилсиликагель», «водно-ацетонитрильный раствор – гексадецилсиликагель» и «водно-ацетонитрильный раствор – СПС» (цвет online)

Fig. 4. Comparative diagram of slope ratios of the Snyder – Soczewiński equations for the benzimidazoles under study in “water-acetonitrile solution – octadecyl silica gel”, “water-acetonitrile solution – hexadecyl silica gel” and “water-acetonitrile solution – HCP” systems (color online)

составляющие процесса сорбции в исследуемых ВЭЖХ-системах. Показано, что при сорбции бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов сильное влияние оказывают сольватационные эффекты в объеме водно-органического раствора и величины энтальпий для всех исследуемых бензимидазолов не превышают 20 кДж/моль.

Показано, что в системе «гексадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор» наблюдается энтальпийно-энтропийная компенсация процесса сорбции во всем диапазоне исследуемых концентраций органического модификатора, а в системе «октадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор» энтальпийно-энтропийная компенсация реализуется только в системах с большим содержанием ацетонитрила в подвижной фазе. Из компенсационной зависимости для системы «сверхсшитый полистирол – водно-ацетонитрильный раствор» следует, что процессы сорбции исследуемых бензимидазолов на сверхсшитом полистироле протекают с различными механизмами.

Изучено влияние состава элюента на термодинамические характеристики сорбции бензимидазолов. Выявлено, что система «октадецилсиликагель – водно-ацетонитрильный раствор»

характеризуется наибольшей сорбционной способностью по отношению к исследуемым производным бензимидазола.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (аспирантский грант № 19-33-90208).

Список литературы

1. Стратегия развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2030 года в соответствии с указом Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» // Государственная автоматизированная информационная система «Управление». Общественное обсуждение проектов [Электронный ресурс]. URL: <http://gasu.gov.ru/stratpassport> (дата обращения: 02.09.2019).
2. Газизова А. Ф., Курбатов Е. Р., Рудакова И. П., Курбатова А. А., Зверева Е. В., Бобылева А. А., Фокин Ю. В. Поиск биологически активных соединений в ряду гидразонов NH-бензоил-6-йодантралиновой кислоты // Биомедицина. 2018. № 3. С. 35–45.
3. Кодониди И. П., Новиков О. О., Кулешова С. А., Рябухин Ю. И., Шатохин С. С., Ивченко А. В., Кодониди М. И., Жилина О. М. Синтез новых N-гидроксифенильных



- и толильных производных пиримидин-4(Н)-она, обладающих противовоспалительной активностью // Фармация и фармакология. 2017. № 5 (6). С. 556–567. DOI:10.19163/2307-9266-2017-5-6-556-567
4. Матюшин А. А., Нестерова О. В., Маланова О. А., Попков В. А. Перспективы использования в фармации растительного сырья, содержащего алкалоиды // Медико-фармацевтический журнал «Пульс». 2017. Т. 19, № 1. С.123–128. DOI: 10.26787/nydha-2226-7425-2017-19-1-123-128
 5. Боровский Б. В., Коваль Н. О., Компанцев В. А., Кодониди Я. П. Изучение показателей чистоты нового биологически активного соединения ПМФИ-195 // Вестник науки и образования. 2019. № 1 (55), ч. 2. С. 82–85.
 6. Саидов Н. Д., Малкова Т. Л., Булгакова Е. А. Изучение экстракции мономекаина из водных растворов // Инновационная наука. 2019. № 7-8. С. 124–125.
 7. Бондарев А. В., Жилиякова Е. Т. Использование сорбционных процессов в технологии систем доставки лекарственных веществ // Фармация и фармакология. 2019. Т. 7, № 1. С. 4–12. DOI: 10.19163/2307-9266-2019-7-1-4-12
 8. Волокитина Д. С., Озеров А. А., Лазарян Д. С., Волокитин С. В. Разработка и валидация спектрофотометрической методики количественного определения субстанции нового биологически активного соединения производного хиназолин-4(3Н)-она // Вестник ВолгГМУ. 2017. Вып. 2 (62). С. 35–38. DOI: 10.19163/1994-9480-2017-2(62)-84-35-38
 9. Тринеева О. В., Халахакун А. Д., Сливкин А. И. Разработка и валидация методик спектрофотометрического количественного определения терпено-индольных алкалоидов (на примере винкристина сульфата и винбластин сульфата) // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Медицина. Фармация. 2018. Т. 41, № 4. С. 687–702. DOI: 10.18413/2075-4728-2018-41-4-687-702
 10. Kazakevich Y., Lobrutto R. HPLC for Pharmaceutical Scientists. New Jersey : John Wiley, 2007. 1135 p.
 11. Wöll S., Schiller S., Bachran Ch., Lee Kim Swee, Scherlie R. Pentaglycine lipid derivatives – rp-HPLC analytics for bioorthogonal anchor molecules in targeted, multiple-composite liposomal drug delivery systems // International Journal of Pharmaceutics. 2018. Vol. 547, iss. 1–2. P. 602–610. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.05.052
 12. Попов А. Ю., Блиникова З. К., Цюрупа М. П., Даванков В. А. Синтез и адсорбционные свойства сорбентов ограниченного доступа на базе сверхшистого полистирола // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 2. С. 183–190. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/369
 13. Смирнова Л. А., Спасов А. А., Раценко А. И., Сучков Е. А., Рябуха А. Ф., Кузнецов К. А. Особенности пробоподготовки для метода высокоэффективной жидкостной хроматографии количественного определения малорастворимых соединений // Волгогр. науч.-мед. журн. 2013. Т. 2. С. 9–15.
 14. Морозов А. С., Копицына М. Н., Бессонов И. В., Карелина Н. В., Нуждина А. В., Саркисов И. Ю., Павлова Л. А., Цюрупа М. П., Блиникова З. К., Даванков В. А. Селективный сорбент для удаления из крови бактериальных эндотоксинов // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 12. С. 1876–1882. DOI: 10.7868/S0044453716120165
 15. Жердев В. П., Колыванов Г. Б., Литвин А. А., Бочков П. О., Грибакина О. Г., Шевченко Р. В., Тарасюк А. В., Гудашева Т. А. Фармакокинетика дипептидного миметика BDNF ГСБ-106 у крыс // Фармакокинетика и фармакодинамика. 2019. № 1. С. 37–43. DOI: 10.24411/2587-7836-2019-10038
 16. Ядрова А. А., Шафигулин Р. В., Буланова А. В., Голова А. А., Белоусова З. П. Изучение сорбции некоторых бензимидазолов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов методом жидкостной хроматографии // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92, № 8. С. 1296–1307. DOI: 10.7868/S0044453718080150
 17. Pietrogrande M. C., Benvenuti A., Dondi F. Temperature effect on HPLC retention of pcbs on porous graphitic carbon // Chromatographia. 2000. Vol. 51, iss. 3-4. P. 193–198. DOI: 10.1007/BF02490564

Образец для цитирования:

Ядрова А. А., Шафигулин Р. В., Буланова А. В. Исследование сорбции бензимидазолов методом ВЭЖХ на модифицированных силикагелях и сверхшистым полистироле // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 275–283. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-275-283>

The Investigation of Benzimidazoles' Sorption on Modified Silicagels and Hypercrosslinked Polystyrene by HPLC

A. A. Yadrova, R. V. Shafigulin, A. V. Bulanova

Anastasiya A. Yadrova, <https://orcid.org/0000-0001-5924-899X>, Samara University, 14 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, yadrovaaa@mail.ru

Roman V. Shafigulin, <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>, Samara University, 14 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, shafiro@mail.ru

Andzhela V. Bulanova, <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>, Samara University, 14 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, av.bul@yandex.ru

The production of good-quality, effective and harmless pharmaceutical products and import substitution of drugs are of top priority for the pharmaceutical industry. Benzimidazole and its derivatives are active substances of many drugs due to the wide range of their pharmacological activity. In the article under consideration the sorption of the newly synthesized benzimidazole's derivatives from liquids media was studied. Reverse phase high performance liquid chromatography (RP HPLC) is the most appropriate method used for the analysis of biologically active substances, particularly drugs. The thermodynamic characteristics of benzimidazole sorption and its newly synthesized 14 derivatives from water-acetonitrile solutions on hexadecyl and octadecyl silicagels, as well as on hypercrosslinked polystyrene (HCL), were calculated. The enthalpies and entropy components of sorption were calculated. The effect of the composition of the organic modifier on thermodynamic characteristics of benzimidazole sorption was studied.



Keywords: benzimidazoles, sorption of biologically active compounds, HPLC, hypercrosslinked polystyrene (HCP), modified silica gels.

Received: 02.12.2019 / Accepted: 26.02.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (postgraduate student's grant No. 19-33-90208).

References

1. *Strategiya razvitiya farmatsevticheskoy promyshlennosti Rossiyskoy Federatsii na period do 2030 goda v sootvetstviy s ukazom Prezidenta Rossiyskoy Federatsii ot 7 maya 2018 goda «O natsional'nykh tselyakh i strategicheskikh zadachakh razvitiya Rossiyskoy Federatsii na period do 2024 goda»* [Strategy of development of pharmaceutical industry of the Russian Federation for the period till 2030 in accordance with the decree of the President of the Russian Federation from May 7, 2018 "On the national goals and strategic objectives development of the Russian Federation for the period up to 2024"]. State Automated Information System "Management", Public discussion of projects. [Electronic resource]. Available at: <http://gasu.gov.ru/stratpassport> (accessed 2 September 2019).
2. Gazizova A. F., Kurbatov E. R., Rudakova I. P., Kurbatova A. A., Zvereva E. V., Bobyleva A. A., Fokin Y. V. Search for biologically active compounds in a series of hydrasons of NH-benzoyl-5-iodoantranilic acid. *Biomedicine*, 2018, no. 3, pp. 35–44 (in Russian).
3. Kodonidi I. P., Novikov O. O., Kuleshova S. A., Rjabukhin J. I., Shatokhin S. S., Ivchenko A. V., Kodonidi M. I., Zhilina O. M. Synthesis of new N-hydroxyphenyl and tolyl derivatives of pyrimidine-4(1H) – one with anti-inflammatory activity. *Pharmacy & Pharmacology*, 2017, no. 5 (6), pp. 556–567 (in Russian). DOI: 10.19163/2307-9266-2017-5-6-556-567
4. Matyushin A. A., Nesterova O. V., Malanova O. A., Popkov V. A. The prospects for pharmaceutical use of herbal raw material containing alkylamides. *Medical & Pharmaceutical Journal "Pulse"*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 123–128 (in Russian). DOI: 10.26787/ny-dha-2226-7425-2017-19-1-123-128
5. Borovskiy B. V., Koval N. O., Kompantsev V. A., Kodonidi Ya. P. Studying the pure indicators of new biologically active compound PMFI-195. *Bulletin of Science and Education*, 2019, no. 1 (55), pt. 2, pp. 82–85 (in Russian).
6. Saidov N. D., Malkova T. L., Bulgakova E. A. The study of the extraction of monomachine from aqueous solutions. *Innovation Science*, 2019, no. 7–8, pp. 124–125 (in Russian).
7. Bondarev A. V., Zhilyakova E. T. Use of sorption processes in the technology of drug delivery systems. *Pharmacy & Pharmacology*, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 4–12 (in Russian). DOI: 10.19163/2307-9266-2019-7-1-4-12
8. Volokitina D. S., Ozerov A. A., Lazaryan D. S., Volokitin S. V. Development and validation of the spectrophotometric technique for quantitative analysis of a new biologically active compound, a derivative of-4 (3H)-one quinazoline. *Journal of VolgSMU*, 2017, iss. 2 (62), pp. 35–38 (in Russian). DOI: 10.19163/1994-9480-2017-2(62)-84-35-38
9. Trineeva O. V., Halahakun A. J., Slivkin A. I. Development and validation of spectrophotometric quantitative determination of terpene-indole alkaloids (for example, vincristine sulfate and vinblastine sulfate). *Scientific Bulletins of Belgorod State University. Ser. Medicine. Pharmacia*, 2018, vol. 41, no. 4, pp. 687–702 (in Russian). DOI: 10.18413/2075-4728-2018-41-4-687-702
10. Kazakevich Y., Lobrutto R. *HPLC for Pharmaceutical Scientists*. New Jersey, John Wiley, 2007. 1135 p.
11. Wöll S., Schiller S., Bachran Ch., Lee Kim Swee, Scherlie R. Pentaglycine lipid derivatives – rp-HPLC analytics for bioorthogonal anchor molecules in targeted, multiple-composite liposomal drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 2018, vol. 547, iss. 1-2, pp. 602–610. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.05.052
12. Popov A. Yu., Blinnikova Z. K., Tsyurupa M. P., Davanokov V. A. Synthesis and adsorption properties of restricted access sorbents based on hypercrosslinked polystyrene. *Sorption and Chromatography Processes*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 183–190 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/369
13. Smirnova L. A., Ozerov A. A., Suchkov E. A., Riabuha A. F., Kuznetsov K. A. Specific of sample preparation for HPLC method of quantitative determination of slightly soluble compounds. *Volgograd Journal of Medical Research*, 2013, vol. 2, pp. 9–15 (in Russian).
14. Morozov A. S., Kopitsyna M. N., Bessonov I. V., Karelina N. V., Nuzhdina A. V., Sarkisov I. Y., Pavlova L. A., Tsyurupa M. P., Blinnikova Z. K., Davanokov V. A. A selective sorbent for removing bacterial endotoxins from blood. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, no. 12, pp. 2465–2470 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024416120165
15. Zherdev V. P., Kolyvanov G. B., Litvin A. A., Bochkov P. O., Gribakina O. G., Shevchenko R. V., Tarasyuk A. V., Gudasheva T. A. Pharmacokinetics of dipeptide mimetic BDNF GSB-106 in rats. *Pharmacokinetics and Pharmacodynamics*, 2019, no. 1, pp. 37–43 (in Russian). DOI: 10.24411/2587-7836-2019-10038
16. Yadrova A. A., Shafigulin R. V., Bulanova A. V., Golov A. A., Belousova Z. P. Studying the Sorption of Certain Benzimidazoles on Octadecyl. Silica Gel from Water-Acetonitrile Solutions via Liquid Chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, vol. 92, no. 8, pp. 1572–1582 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024418080307
17. Pietrogrande M. C., Benvenuti A., Dondi F. Temperature effect on HPLC retention of pcbs on porous graphitic carbon. *Chromatographia*, 2000, vol. 51, iss. 3-4, pp. 193–198. DOI: 10.1007/BF02490564

Cite this article as:

Yadrova A. A., Shafigulin R. V., Bulanova A. V. The Investigation of Benzimidazoles' Sorption on Modified Silicagels and Hypercrosslinked Polystyrene by HPLC. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 275–283 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-275-283>



УДК 546.659:546.65:504.064:539.16

Использование гидроксидов и фторидов металлов для концентрирования и выделения изотопов самария из кислотных выщелатов почвы



С. Е. Сальменбаев, Н. К. Нургайсинова, М. А. Умаров

Сальменбаев Саян Елеусизович, начальник группы исследований высокоактивных образцов лаборатории радиохимических исследований, Институт радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра, г. Курчатов, Казахстан, salmenbayev@nnc.kz

Нургайсинова Назгуль Кадирбековна, техник группы исследований высокоактивных образцов лаборатории радиохимических исследований, Институт радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра, г. Курчатов, Казахстан, nazgul.nurgaysinova14@mail.ru

Умаров Мурат Алпыспаевич, кандидат химических наук, заместитель директора, Институт радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра, г. Курчатов, Казахстан, umarov@nnc.kz

Проведены сравнение и оценка эффективности использования осаждения малорастворимых гидроксидов и фторидов металлов для предварительного концентрирования и выделения изотопов самария из раствора, имитирующего кислотный выщелат почвы. Показано, что при осаждении гидроксидов количественное выделение самария достигается в области pH, равного -7, а количество соосажденных щелочных и щелочноземельных элементов при этом не превышает 20%. При использовании фторидного осаждения наблюдается практически количественное выделение щелочных, щелочноземельных элементов и алюминия, в то же время максимальное выделение самария не превысило 90%. Высказано предположение о целесообразности применения последовательного осаждения гидроксидов и фторидов для удаления большей части матричных элементов без существенных потерь интересующего элемента.

Ключевые слова: концентрирование, выделение, осаждение, соосаждение, гидроксиды и фториды металлов, СИП.

Поступила в редакцию: 26.11.2019 / Принята: 28.02.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

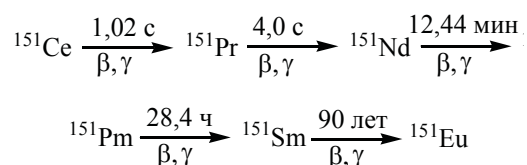
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-284-289>

Введение

Испытания ядерного оружия, различные радиационные аварии повлекли за собой обширное загрязнение окружающей среды различными техногенными радионуклидами [1–5]. Важнейшие с точки зрения радиоактивного загрязнения радионуклиды принадлежат к радиоактивным цепочкам под номерами 89–93, 95, 97, 99, 103, 106, 131–133, 135, 137, 140, 141, 143, 144, 147, 149 и 151. Эти

радионуклиды вносят наиболее существенный вклад в активность смеси осколков деления [6]. Одним из таких радионуклидов с периодом полураспада ~90 лет [7–10] является ^{151}Sm :



В настоящее время информация об уровнях содержания ^{151}Sm в объектах окружающей среды на территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП) отсутствует. Оценочно только за счет атмосферных взрывов, проведенных на СИП, было наработано порядка $6,1 \cdot 10^5$ Ки ^{151}Sm [11].

Ввиду того что ^{151}Sm является слабым β -излучателем с максимальной энергией равной 76,7 кэВ, измерение его активности планируется проводить методом жидкостной сцинтилляционной спектроскопии (ЖСС) [12–15].

Основными требованиями к подготавливаемому β -спектрометрическому источнику при этом являются радиохимическая очистка от всех возможных β -излучателей и отделение солевого балласта макрокомпонентов, составляющих почвенную матрицу.

Цель данной работы – выбор оптимального метода предварительного концентрирования и выделения изотопов самария из кислотных выщелатов почвы при проведении радиохимического анализа.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали раствор, имитирующий кислотный выщелат почвы по содержанию основных макро- и микрокомпонентов: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, Sm, La, Y [16]. 50 мл азотнокислого раствора (3 М HNO_3) соответствовали навеске почвы массой 5 г, квалификация использованных реактивов была не ниже «хч».

Для определения содержания элементов использовали квадрупольный масс-спектрометр



с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7700x фирмы «Agilent Technologies» и атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) iCAP 6300 Duo фирмы «Thermo Scientific». Для построения калибровочных графиков использовали мультиэлементные стандартные растворы. Контроль качества измерений осуществляли путем измерения контрольного раствора через каждые 10 проб. При отклонении калибровочного графика на 10% производили перекалибровку прибора.

Осаждение гидроксидов

Для осаждения гидроксидов в стеклянные химические стаканы пипеткой Мора отбирали по 50 мл модельного раствора и помещали на магнитную мешалку для постоянного перемешивания. В каждый образец добавляли из бюретки 25% раствор аммиака до необходимого значения pH в диапазоне от 4,0 до 9,0 единиц с измерением значений водородного показателя на приборе «SevenCompact S220» с погрешностью измерения 0,002 ед. pH. Выпавший осадок отделяли от раствора центрифугированием, дважды промывали порциями по 15 мл горячей дистиллированной воды и растворяли в минимальном количестве 3 М HNO₃. Полученный азотнокислый раствор переносили в мерные колбы емкостью 200 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями концентрированной HNO₃.

Осаждение фторидов

Для осаждения фторидов в аликвотные части модельного раствора (по 50 мл каждая) приливали 45% раствор фтористоводородной кислоты (HF) в количестве 2–5–10–15 мл. Выпавший осадок

отделяли от раствора центрифугированием, промывали порциями по 15 мл дистиллированной воды и переносили количественно в химические стаканы для последующего растворения при кипячении в растворе хлороводородной кислоты (0,5 М HCl) с добавлением небольшого количества борной кислоты (H₃BO₃). Растворы, полученные после растворения фторидов, переносили в мерные колбы емкостью 200 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями концентрированной HCl.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1–3 представлены графики распределения самария и некоторых матричных элементов в осадке гидроксидов и фторидов в зависимости от величины pH и концентрации HF.

Несмотря на то что и гидроксиды, и фториды щелочных металлов хорошо растворимы, они, как это видно из рис. 1, значительно соосаждаются и с гидроксидами и фторидами. Однако если в случае осаждения гидроксидов их максимальное содержание в осадке не превысило 30% (см. рис. 1, а), то при фторидном осаждении они практически полностью выделяются с образующимся осадком уже при концентрациях HF более 2,5 моль/л (см. рис. 1, б).

Использование гидроксидов для выделения самария оказалось более эффективным в сравнении с применением для этих целей фторидов. Так, количественное выделение самария происходит уже при pH ≥ 7 (см. рис. 1, а). При использовании для этих целей фторидного осаждения максимальная степень выделения изотопов самария не превысила 90% (см. рис. 1, б).

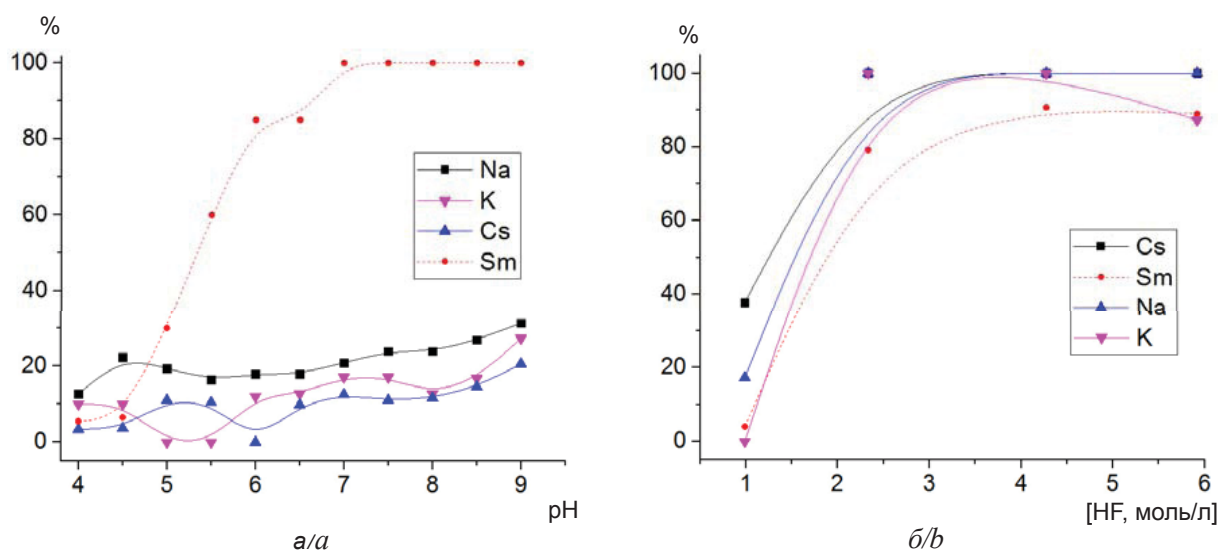


Рис. 1. Распределение самария и щелочных элементов в осадках гидроксидов (а) и фторидов (б)
Fig. 1. The distribution of samarium and alkaline elements in the precipitates of hydroxides (a) and fluorides (b)



Из рассматриваемых щелочноземельных элементов (см. рис. 2) малорастворимые гидроксиды характерны для Ca и Sr. Однако образование собственной твердой фазы данными элементами происходит лишь при высоких значениях pH (>12). Хотя и имеются сведения о том, что соосаждение данных элементов с гидроксидом железа начинается при pH ≥ 7 [17, 18], в данной работе выделение щелочноземельных элементов с осад-

ком гидроксидов наблюдалось во всем исследуемом диапазоне pH (см. рис. 2, а), что может быть обусловлено различием в характеристиках опытных образцов и условий экспериментов. Как известно, на процесс соосаждения могут влиять различные факторы, например концентрация элементов, pH раствора, температура, продолжительность контакта осадка с раствором, присутствие в растворе аммиака двуокиси углерода (CO₂) и т. д. [18].

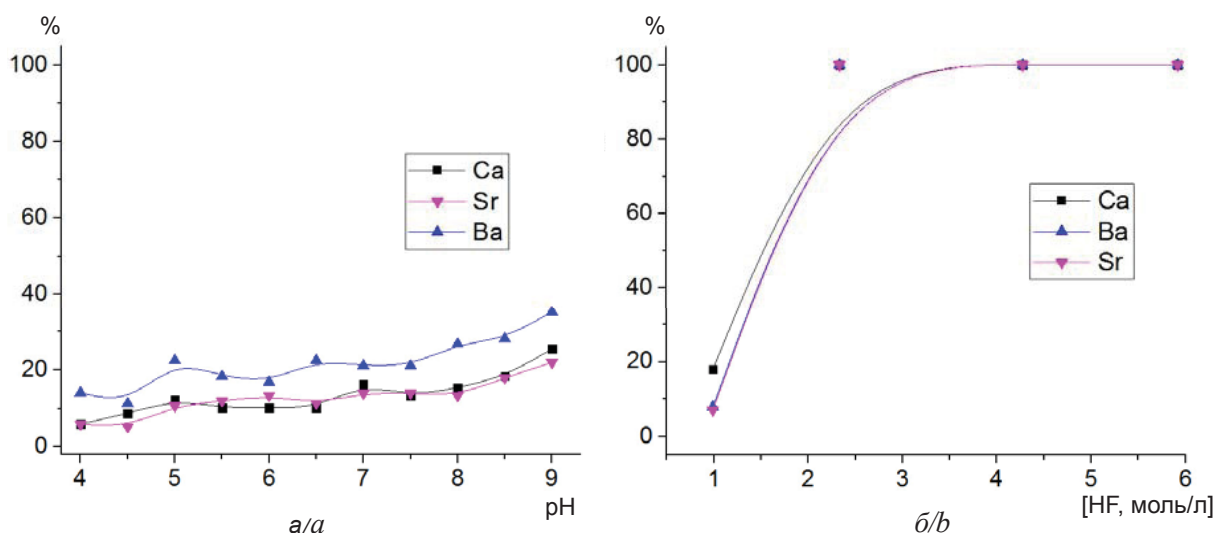


Рис. 2. Распределение щелочноземельных элементов в осадках гидроксидов (а) и фторидов (б)
Fig. 2. The distribution of alkaline-earth elements in the precipitates of hydroxides (a) and fluorides (b)

В отличие от гидроксидов фториды Ca, Sr, Ba относятся к трудно-растворимым соединениям [17, 18]. Наименее растворимым из них является фторид кальция. Вполне очевидно, что именно фторид кальция как макрокомпонент модельного раствора и составил основу для всего осадка фторидов. Как можно видеть из рис. 2,

выделение кальция происходит количественно уже при концентрациях HF от 2,5 моль/л (см. рис. 2, б).

Железо и алюминий составили основу для образования осадка гидроксидов (рис. 3, а), выступив в роли коллекторов для элементов, находящихся в растворе в микроконцентрациях. Со-

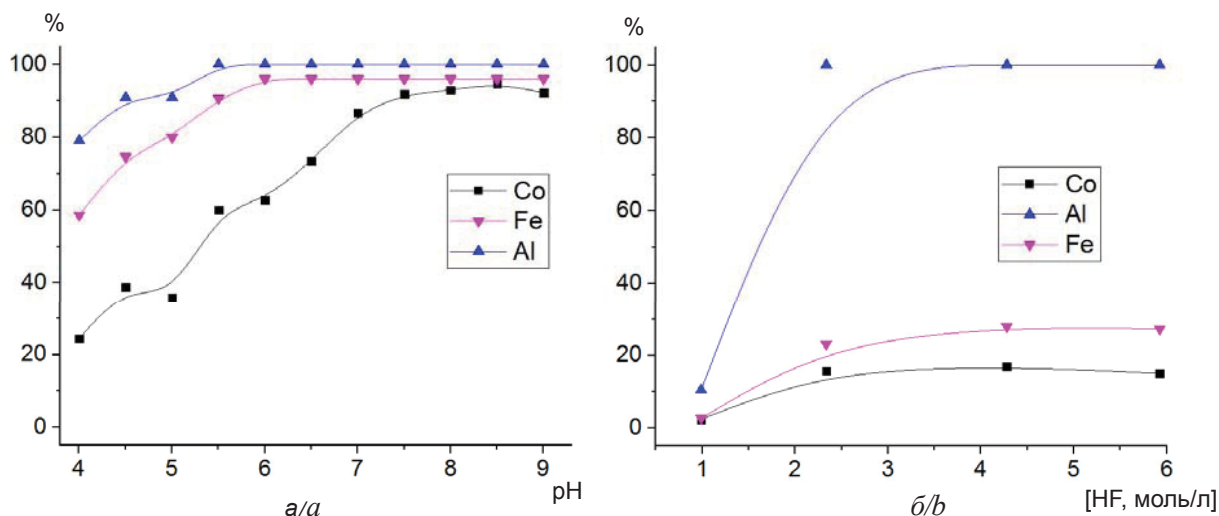


Рис. 3. Распределение Fe, Al, Co в осадках гидроксидов (а) и фторидов (б)
Fig. 3. The distribution of Fe, Al, Co in the precipitates of hydroxides (a) and fluorides (b)



гласно литературным данным, началу выделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соответствует рН, равный ~ 2 , а $\text{Al}(\text{OH})_3$ начинает выпадать при рН 3,5–4 [19, 20]. В проведенных экспериментах формирование более или менее объемного осадка гидроксидов начинало происходить при рН $\geq 3,5$.

Гидроксид кобальта относится к нерастворимым в воде основаниям, однако его образование происходит лишь в щелочной среде (рН ≥ 7) [21]. Исходя из литературных данных [19, 21], концентрации Co^{2+} и произведения растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ [21, 22] можно утверждать, что основную роль в выделении кобальта в области рН от 4,0 до 9,0 сыграло его соосаждение на гидроксидах железа и алюминия.

При использовании фторидного осаждения предполагалось отделение ионов самария от основной части железа, кобальта и алюминия, однако алюминий оказался целиком в осадке (см. рис. 3, б). Вероятно, причиной этого явилось образование криолита – малорастворимого фторидного комплекса состава Na_3AlF_6 , которое может происходить в избытке NaF [20]. Максимальное содержание железа в осадке фторидов при этом не превысило 30%, кобальта – 20%.

Заключение

Анализ кривых распределения элементов показывает, что использование гидроксидного осаждения для концентрирования и выделения самария из кислотных выщелатов почвы более приемлемо по сравнению с осаждением фторидов, так как характеризуется более низким содержанием в осадках щелочных и щелочно-земельных элементов при достаточно высоком выходе целевого элемента. Так, например, количественному выделению изотопов самария соответствует область рН, равная ~ 7 , а количество соосажденных щелочных и щелочноземельных элементов, не превышает 20%.

В случае с фторидным осаждением максимальная степень извлечения изотопов самария не превышает 90%, при этом наблюдается количественное выделение щелочных, щелочноземельных элементов и алюминия. Положительным моментом использования фторидов является снижение остаточной концентрации кобальта и железа до 20 и 30% соответственно. Полагаем, что осаждение фторидов следует проводить после выделения гидроксидов, так как в этом случае концентрация натрия будет значительно ниже, что уменьшит количество образующихся малорастворимых фторидных комплексов алюминия. Таким образом, применение чередующегося выделения гидроксидов и фторидов

металлов позволит сбросить основной солевой балласт перед проведением дальнейшей радиохимической очистки без существенных потерь интересующего элемента.

Список литературы

1. *Wendel C. C., Fifield L. K., Oughton D. H., Lind O. C., Skipperud L., Bartnicki J., Tims S. G., Høibråten S., Salbu B.* Long-range tropospheric transport of uranium and plutonium weapons fallout from Semipalatinsk nuclear test site to Norway // *Journal of Environment International*. 2013. Vol. 59. P. 90–102. DOI: 10.1016/j.envint.2013.05.017
2. *Aidarkhanov A. O., Lukashenko S. N., Lyakhova O. N., Subbotin S. B., Yakovenko Yu. Yu., Genova S. V., Aidarkhanova A. K.* Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2013. Vol. 124. P. 163–170. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.05.006
3. *Ляхова О. Н., Ларионова Н. В., Лукашенко С. Н., Айдарханов А. О., Спирин Е. В.* К вопросу о путях миграции трития за пределы бывшей испытательной площадки «Дегелен» // *Радиация и риск*. 2014. Т. 23, № 1. С. 97–103.
4. *Паницкий А. В., Лукашенко С. Н., Кадырова Н. Ж.* Радионуклиды в организме диких животных Семипалатинского испытательного полигона // *Ядерная и радиационная физика : материалы 10-й междунар. конф. Курчатов : НЯЦ РК*, 2015. С. 137–138.
5. *Савицкий И. М.* Воздействие ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне на природную среду и население Западной Сибири в годы «холодной войны» // *Гуманитарные науки в Сибири*. 2013. № 4. С. 87–91.
6. *Израэль Ю. А.* Изотопный состав радиоактивных выпадений. Л. : Гидрометеиздат, 1973. 108 с.
7. *Логачев В. А.* Мирные ядерные взрывы : обеспечение общей и радиационной безопасности при их проведении. М. : ИздАТ, 2001. 519 с.
8. *Elfving M., Evins L., Gontier M., Grahm P., Mårtensson P., Tunbrant S.* Long-lived intermediate level waste from Swedish nuclear power plants. Stockholm : Technical Report, 2014. 140 p.
9. *Shen H., Jiang S., He M., Dong K., Ouyang Y., Li Zh., Guan Y., Yin X., Peng B., Zhou D., Yuan J., Wu S.* AMS measurements of fission products at CIAE // *Journal of Nucl. Instr. Meth. Phys. B*. 2013. Vol. 294. P. 136–142. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.06.019
10. *Altizoglou T., Rožkov A.* Standardisation of the ^{129}I , ^{151}Sm and $^{166\text{m}}\text{Ho}$ activity concentration using the CIEMAT/NIST efficiency tracing method // *Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 2016. Vol. 109. P. 281–285. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.12.048
11. *Ядерные испытания СССР : в 4 т. / под ред. В. Н. Михайлова.* М. : ИздАТ, 1997. Т. 2. 303 с.



12. Shuichi Sumiya, Naomi Hayashi, Hiromi Katagiri, Osamu Narita. A radioanalytical method for samarium-151 and promethium-147 in environmental samples // *The Science of the Total Environment*. 1993. Vol. 130/131. P. 305–315. DOI: 10.1016/0048-9697(93)90085-K
13. Dewberry R. A., Boyce W. T., Bibler N. E., Ekechukwu A. E., Ferrara D. M. Separation and purification and beta liquid scintillation analysis of ¹⁵¹Sm in Savannah River Site and Hanford Site DOE high level waste // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. Vol. 252, № 3. P. 503–513. DOI: 10.1023/A:1015898619515
14. Dry E. D., Oldham J. W., Bowen M. S. Determination of ¹⁵¹Sm and ¹⁴⁷Pm using liquid scintillation tracer methods // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2009. Vol. 282. P. 635–640. DOI: 10.1007/s10967-009-0330-1
15. Vajda N., Molnar Z., Bokori E., Osváth S., Párkányi D., Braun M. Validation of radiochemical methods for the determination of difficult-to-measure nuclides using LSC // *Abstract from International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. 2017. Copenhagen, Denmark. P. 50–51.
16. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. Справочник по геохимии. М. : Недра, 1990. 480 с.
17. Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П. Аналитическая химия кальция. М. : Наука, 1974. 252 с.
18. Полуэктов Н. С., Мищенко В. Т., Кононенко Л. И., Бельтюкова С. В. Аналитическая химия стронция. М. : Наука, 1978. 223 с.
19. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е. Справочник химика : в 7 т. Л. : Химия, 1967. Т. 4. 920 с.
20. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М. : Наука, 1971. 266 с.
21. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. М. : Наука, 1965. 261 с.
22. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989. 448 с.

Образец для цитирования:

Сальменбаев С. Е., Нургайсинова Н. К., Умаров М. А. Использование гидроксидов и фторидов металлов для концентрирования и выделения изотопов самария из кислотных выщелатов почвы // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 284–289. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-284-289>

Pre-Concentration and Extraction of Samarium Isotopes by Precipitation of Slightly Soluble Hydroxides and Fluorides of Metals

S. E. Salmenbayev, N. K. Nurgaysinova, M. A. Umarov

Sayan E. Salmenbayev, <https://orcid.org/0000-0001-7338-682X>, Institute of Radiation Safety and Ecology of National Nuclear Center of Kazakhstan, 2 Beibit Atom St., Kurchatov 071100, Kazakhstan, salmenbayev@nnc.kz

Nazgul K. Nurgaysinova, <https://orcid.org/0000-0002-1280-4079>, Institute of Radiation Safety and Ecology of National Nuclear Center of Kazakhstan, 2 Beibit Atom St., Kurchatov 071100, Kazakhstan, nazgul.nurgaysinova14@mail.ru

Murat A. Umarov, <https://orcid.org/0000-0002-4817-1242>, Institute of Radiation Safety and Ecology of National Nuclear Center of Kazakhstan, 2 Beibit Atom St., Kurchatov 071100, Kazakhstan, umarov@nnc.kz

The comparison and assessment of the efficiency of using the precipitation of sparingly soluble metal hydroxides and fluorides for the extraction and pre-concentration of samarium isotopes from the solution simulating acidic leachate of the soil were made. It was shown that the precipitation of samarium isotopes was achieved quantitatively at the pH of about 7 and the co-precipitation of alkaline and alkaline earth elements did not exceed 20%. In contrast to that the fluoride precipitation was characterized by practically quantitative precipitation of alkaline, alkaline earth elements and Al, while the maximum extraction of samarium isotopes did not exceed 90%. The authors assumed that sequential precipitation procedures would be more effective for removing the bulk of the matrix without significant losses of samarium.

Keywords: pre-concentration, extraction, precipitation, coprecipitation, hydroxides and fluorides of metals, STS.

Received: 26.11.2019 / Accepted: 28.02.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Wendel C. C., Fifield L. K., Oughton D. H., Lind O. C., Skipperud L., Bartnicki J., Tims S. G., Høibråten S., Salbu B. Long-range tropospheric transport of uranium and plutonium weapons fallout from Semipalatinsk nuclear test site to Norway. *Journal of Environment International*, 2013, vol. 59, pp. 90–102. DOI: 10.1016/j.envint.2013.05.017
2. Aidarkhanov A. O., Lukashenko S. N., Lyakhova O. N., Subbotin S. B., Yakovenko Yu. Yu., Genova S. V., Aidarkhanova A. K. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, vol. 124, pp. 163–170. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.05.006
3. Lyakhova O. N., Larionova N. V., Lukashenko S. N., Aidarkhanov A. O., Spirin E. V. On the tritium migration pathways outside the former «Degelen» site. *Radiation and Risk*, 2014, vol. 23, no. 1, pp. 97–103 (in Russian).
4. Panitskiy A. V., Lukashenko S. N., Kadyrova N. Zh. *Radionuklidy v organizme dikikh zhivotnykh semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona* [Radionuclides in the wild animals body of the Semipalatinsk test site]. *Yadernaya i radiatsionnaya fizika: materialy 10 mezhdunar. konf.* [Nuclear



- and Radiation Physics: Materials of the 10th International Conference]. Kurchatov, NYaTs RK, 2015, pp. 137–138 (in Russian).
- Savitskiy I. M. The impact of nuclear tests at the Semipalatinsk test site on the environment and the population of Western Siberia during the “Cold War”. *Humanities in Siberia*, 2013, no. 4, pp. 87–91 (in Russian).
 - Izrael Yu. A. *Izotopnyy sostav radioaktivnykh vypadeniy* [Isotopic Composition of Radioactive Fallouts]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1973. 108 p. (in Russian).
 - Logachev V. A. *Mirnyye yadernyye vzryvy: obespecheniye obshchey i radiatsionnoy bezopasnosti pri ikh provedenii* [Peaceful nuclear explosions: providing general and radiation safety during their conduct]. Moscow, IzdAT, 2001. 519 p. (in Russian).
 - Elfving M., Evins L., Gontier M., Graham P., Mårtensson P., Tunbrant S. *Long-lived intermediate level waste from Swedish nuclear power plants*. Stockholm, Technical Report, 2014. 140 p.
 - Shen H., Jiang S., He M., Dong K., Ouyang Y., Li Zh., Guan Y., Yin X., Peng B., Zhou D., Yuan J., Wu S. AMS measurements of fission products at CIAE. *Journal of Nucl. Instr. Meth. Phys. B*, 2013, vol. 294, pp. 136–142. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.06.019
 - Altzitzoglou T., Rožkov A. Standardisation of the ¹²⁹I, ¹⁵¹Sm and ^{166m}Ho activity concentration using the CIEMAT/NIST efficiency tracing method. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 2016, vol. 109, pp. 281–285. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.12.048
 - Mikhaylov V. N., ed. *Yadernyye ispytaniya SSSR: v 4 t.* [Nuclear tests conducted in the USSR: in 4 vols.]. Moscow, IzdAT Publ., 1997, vol. 2. 303 p.
 - Shuichi Sumiya, Naomi Hayashi, Hiromi Katagiri, Osamu Narita. A radioanalytical method for samarium-151 and promethium-147 in environmental samples. *The Science of the Total Environment*, 1993, vol. 130/131, pp. 305–315. DOI: 10.1016/0048-9697(93)90085-K
 - Dewberry R. A., Boyce W. T., Bibler N. E., Ekechukwu A. E., Ferrara D. M. Separation and purification and beta liquid scintillation analysis of ¹⁵¹Sm in Savannah River Site and Hanford Site DOE high level waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, vol. 252, no. 3, pp. 503–513. DOI: 10.1023/A:1015898619515
 - Dry E. D., Oldham J. W., Bowen M. S. Determination of ¹⁵¹Sm and ¹⁴⁷Pm using liquid scintillation tracer methods. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, vol. 282, pp. 635–640. DOI: 10.1007/s10967-009-0330-1
 - Vajda N., Molnar Z., Bokori E., Osváth S., Párkányi D., Braun M. Validation of radiochemical methods for the determination of difficult-to-measure nuclides using LSC. *Abstract from International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Copenhagen, Denmark, 2017, pp. 50–51.
 - Vojtkovich G. V., Kokin A. V., Miroshnikov A. E., Prokhorov V. G. *Spravochnik po geokhimii* [Handbook of Geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 480 p. (in Russian).
 - Frumina N. S., Kruchkova E. S., Mushtakova S. P. *Analiticheskaya khimiya kal'tsiya* [Analytical Chemistry of Calcium]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 252 p. (in Russian).
 - Poluektov N. S., Mishchenko V. T., Kononenko L. I., Belyukova S. V. *Analiticheskaya khimiya strontsiya* [Analytical Chemistry of Strontium]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 223 p. (in Russian).
 - Nikolskiy B. P., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika* [Chemical Handbook]. Leningrad, Khimiya Publ., 1967, vol. 4. 920 p. (in Russian).
 - Tikhonov V. N. *Analiticheskaya khimiya alyuminiya* [Analytical Chemistry of aluminum]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 266 p. (in Russian).
 - Pyatnitskiy I. V. *Analiticheskaya khimiya kobal'ta* [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 261 p. (in Russian).
 - Lurye Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p. (in Russian).

Cite this article as:

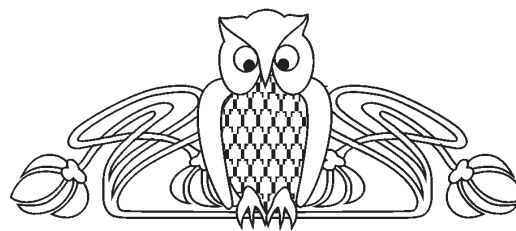
Salmenbayev S. E., Nurgaysinova N. K., Umarov M. A. Pre-Concentration and Extraction of Samarium Isotopes by Precipitation of Slightly Soluble Hydroxides and Fluorides of Metals. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 284–289 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-284-289>



УД 541.1+544.012+544.013

Расчет плотности для расплавов смесей LiF + NaF

И. К. Гаркушин, О. В. Лаврентьева,
А. С. Никитина, Я. А. Андреева



Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, gik49@yandex.ru

Лаврентьева Ольга Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, olavolga1965@gmail.com

Никитина Алина Сергеевна, студент химико-технологического факультета, Самарский государственный технический университет, nikitina.ke@yandex.ru

Андреева Яна Андреевна, аспирант, Самарский государственный технический университет, andreevayaa2505@gmail.com

Солевые смеси находят применение в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока, расплавов-растворителей неорганических веществ, теплоаккумулирующих составов, флюсов для сварки и пайки. В состав современных теплоносителей входят щелочные металлы и их галогениды. Особое место занимают литийсодержащие теплоносители. Одним из важных свойств применяемых расплавов является их плотность. В работе представлено аналитическое описание плотности для расплавов смесей системы LiF + NaF различного состава в интервале температур 1130...1320° К, в результате которого получено аналитическое уравнение, позволившее выполнить расчет плотности расплава эвтектической смеси выше ликвидуса на 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200 и до 1130° К. Аналогичные данные для эвтектических составов в справочной литературе отсутствуют. Для описания применены изотермический и изоконцентрационный методы, сравнительные методы М. Х. Карапетьянца.

Ключевые слова: T-x-диаграмма, ликвидус, фторид лития, фторид натрия, расплавы, температуры плавления, эвтектика, плотность, расчет, графические зависимости, прогнозирование.

Поступила в редакцию: 25.12.2019 / Принята: 28.01.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>

Введение

Солевые смеси находят применение в технологии и научных исследованиях [1–8]. Важными характеристиками электролитов и теплоаккумулирующих веществ являются температуры плавления, концентрации компонентов, молярная

и удельная (удельная объемная) энтальпии плавления, плотность, удельная электропроводность и др. В литературе в основном приводятся данные о свойствах расплавов смесей при сравнительно высоких температурах, а для эвтектических смесей данные зачастую отсутствуют [9–17]. Применение классических методов расчета, прогнозирование и моделирование свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей соединений в однотипных рядах [18–27] в сочетании с современными пакетами компьютерных программ [28] позволяет получить недостающую и интересующую исследователей информацию о свойствах.

Задача уточнения и накопления новой информации о свойствах элементов, их соединений и смесей осуществляется тремя методами – экспериментальными, расчетом по теоретическим уравнениям и поиском различных приближенных зависимостей. Применение приближенных методов эффективно, если эти методы обобщены, т. е. применимы к разнообразным свойствам различных веществ, достаточно просты и позволяют с удовлетворительной точностью оценить ту или иную величину [18–22].

Различные приближенные уравнения и методы расчета можно объединить в несколько групп [18]. Часть их представляет собой интерполяционные уравнения, постоянные в которых определяются на основании опытных данных [21–23]. Рассматриваемое свойство в этих уравнениях в большинстве случаев выражено как степенная функция переменного параметра. Сравнительно небольшую группу образуют методы вычисления, основанные на принципах аддитивности. Третью группу составляют методы, основанные на принципе соответственных состояний.

Одним из первых методов, применяемых для расчета и прогнозирования свойств, является метод Д. И. Менделеева, который предложил следующее правило [18–22]: если некий элемент \mathcal{E}_5 окружают элементы $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4$, то свойства \mathcal{E}_5 определяется по свойствам $\mathcal{E}_1(f_1), \mathcal{E}_2(f_2), \mathcal{E}_3(f_3)$ и $\mathcal{E}_4(f_4)$, т. е.

$$f_5 = 1/4(f_1 + f_2 + f_3 + f_4).$$



Широко распространены методы сравнительного расчета свойств М. Х. Карапетьянца [21]. Выделяется шесть методов (шесть соотношений), основанных на сравнении физико-химических свойств для сходных (однотипных) веществ. Эти соотношения позволяют с разной степенью точности обобщить большой материал по многим свойствам различных веществ и различных процессов, определяя свойства как интерполяцией, так и экстраполяцией.

В настоящее время расчет и прогнозирование свойств тесно связаны математическим аппаратом и редакторами, включающими пакеты компьютерных программ [18, 21–28]. Компьютерное прогнозирование позволяет проводить построение графических зависимостей в разных системах координат, которые наглядно демонстрируют изменение данного свойства и позволяют прогнозировать физико-химические свойства элементов периодической системы, их соединений и смесей.

Целью работы являются аналитическое описание по известным справочным данным [3, 4, 9–18] взаимосвязи плотности для расплавов сме-

сей LiF+NaF разного состава, в том числе эвтектического, в интервале температур $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше температуры плавления $T_{пл}$ смесей LiF+NaF) и до 1130 К по изоконцентрационным и изотермическим зависимостям, рекомендации по применению полученных аналитических уравнений, получение данных по плотности расплавов смесей LiF+NaF, позволяющих пополнить справочную базу.

Материалы и методы

Аналитическое описание выполнено с помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы «Jandel scientificTM» и Microsoft Excel для Windows 98 производства фирмы «Microsoft CorporationTM». При выборе уравнения должно соблюдаться требование: $R \rightarrow \max$, $\sigma \rightarrow \min$, где R – коэффициент корреляции, σ – среднее квадратичное отклонение [29–31]. В качестве исходных данных использованы числовые значения плотности (табл. 1), приведенные в [11, 14, 15] и T - x -диаграмма системы LiF-NaF (рис. 1) [11, 12]. Из табл. 1 видно, что часть данных отсутствует, в том числе при температурах плавления ниже 1130° К.

Таблица 1 / Table 1

Числовые значения плотности (г/см^3) расплавов смесей LiF+NaF [8]
Density numerical values (g/cm^3) of mixture melts LiF+NaF [8]

| T, K | Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol. | | | | | | | | | | |
|---------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| 1130 | 1.8 | 1.856 | 1.822 | 1.875 | 1.905 | 1.924 | 1.949 | 1.964 | – | – | – |
| 1140 | 1.795 | 1.848 | 1.816 | 1.869 | 1.9 | 1.919 | 1.944 | 1.959 | – | – | – |
| 1150 | 1.791 | 1.841 | 1.811 | 1.864 | 1.894 | 1.913 | 1.938 | 1.954 | – | – | – |
| 1160 | 1.786 | 1.833 | 1.806 | 1.859 | 1.888 | 1.907 | 1.932 | 1.948 | – | – | – |
| 1170 | 1.781 | 1.826 | 1.801 | 1.854 | 1.883 | 1.902 | 1.927 | 1.943 | – | – | – |
| 1180 | 1.777 | 1.818 | 1.796 | 1.848 | 1.877 | 1.896 | 1.921 | 1.937 | – | – | – |
| 1190 | 1.772 | 1.811 | 1.791 | 1.843 | 1.872 | 1.891 | 1.916 | 1.932 | – | – | – |
| 1200 | 1.767 | 1.803 | 1.786 | 1.838 | 1.866 | 1.885 | 1.91 | 1.926 | – | – | – |
| 1210 | 1.763 | 1.796 | 1.781 | 1.832 | 1.861 | 1.879 | 1.905 | 1.921 | – | – | – |
| 1220 | 1.758 | 1.788 | 1.776 | 1.827 | 1.855 | 1.874 | 1.899 | 1.916 | – | – | – |
| 1230 | 1.753 | 1.781 | 1.771 | 1.822 | 1.85 | 1.868 | 1.893 | 1.91 | 1.933 | – | – |
| 1240 | 1.749 | 1.773 | 1.765 | 1.817 | 1.844 | 1.863 | 1.888 | 1.905 | 1.927 | – | – |
| 1250 | 1.744 | 1.766 | 1.76 | 1.811 | 1.838 | 1.857 | 1.882 | 1.899 | 1.921 | – | – |
| 1260 | 1.739 | 1.758 | 1.755 | 1.806 | 1.833 | 1.851 | 1.877 | 1.894 | 1.915 | – | – |
| 1270 | 1.734 | 1.751 | 1.75 | 1.801 | 1.827 | 1.846 | 1.871 | 1.888 | 1.909 | – | – |
| 1280 | 1.73 | 1.743 | 1.745 | 1.796 | 1.822 | 1.84 | 1.865 | 1.883 | 1.903 | 1.922 | 1.941 |
| 1290 | 1.725 | 1.736 | 1.74 | 1.79 | 1.816 | 1.835 | 1.86 | 1.877 | 1.897 | 1.914 | 1.935 |
| 1300 | 1.72 | 1.72 | 1.735 | 1.785 | 1.811 | 1.829 | 1.854 | 1.872 | 1.891 | 1.906 | 1.928 |
| 1310 | 1.716 | 1.721 | 1.73 | 1.78 | 1.805 | 1.823 | 1.849 | 1.867 | 1.885 | 1.898 | 1.922 |
| 1320 | 1.711 | 1.713 | 1.725 | 1.774 | 1.8 | 1.818 | 1.843 | 1.861 | 1.879 | 1.891 | 1.915 |

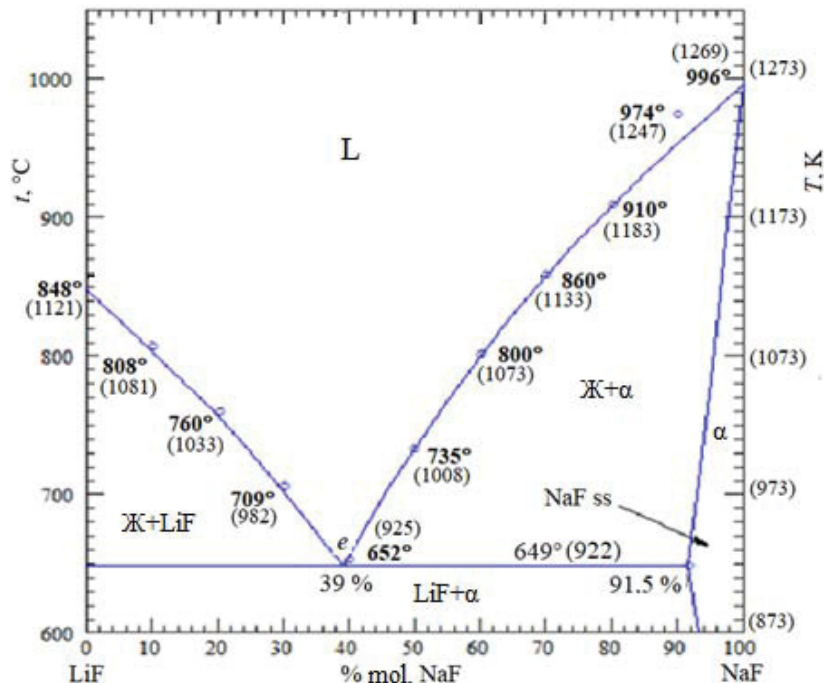


Рис. 1. T - x -диаграмма системы LiF-NaF с указанием температур плавления [8, 9]
Fig. 1. T - x -diagram of the LiF-NaF system with melting points [8, 9]

Предварительно нанесены температуры (в градусах Кельвина и Цельсия) плавления смесей для системы LiF-NaF, которые приведены на рис. 1. Аналитическое описание проводили для расплавов смесей LiF+NaF с содержанием 30...80% мол. LiF, так как в данном температурном интервале наблюдается монотонное изменение плотности расплавов. Температурные зависимости плотности расплавов смесей LiF+NaF являются прямолинейными (рис. 2):

$\rho = a + bT$,
где T – температура, К; a и b – коэффициенты; ρ – плотность, г/см³. Результаты описания и характеристики уравнения представлены в табл. 2.

Плотность расплава эвтектической смеси (61% мол. LiF, 39% мол. NaF, 649 °С) рассчитана интерполированием для изоконцентрационных зависимостей (табл. 3, выделены жирным курсивом).

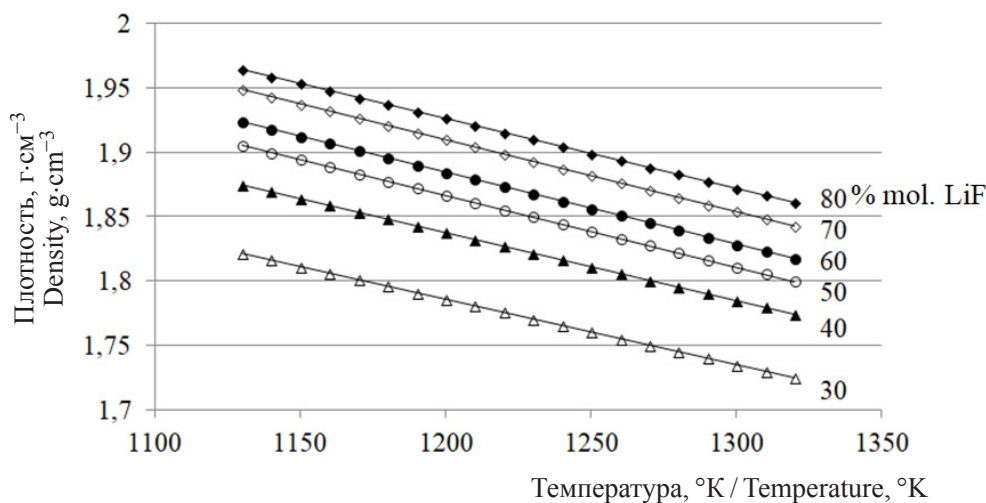


Рис. 2. Графические зависимости плотности расплавов смеси LiF+NaF от температуры
Fig. 2. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melt on temperature



Таблица 2 / Table 2

Результаты аналитического описания зависимости $\rho(\text{LiF}+\text{NaF})$ от температуры T
 The results of the analytical description of the dependence $\rho(\text{LiF}+\text{NaF})$ on the temperature T

| Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol. | Коэффициент корреляции R / The correlation coefficient R | Среднеквадратичное отклонение $\sigma \cdot 10^3$, г/см ³ / The root-mean-square deviation $\sigma \cdot 10^3$, g/cm ³ | Коэффициенты в уравнении / The coefficients in equation | |
|---|---|---|--|----------------|
| | | | a | $b \cdot 10^4$ |
| 30 | 0.99996 | 0.29 | 2.5787 | -5.4 |
| 40 | 0.99996 | 0.28 | 2.5802 | -5.6 |
| 50 | 0.99996 | 0.28 | 2.5570 | -5.6 |
| 60 | 0.99996 | 0.29 | 2.5322 | -5.5 |
| 70 | 0.99995 | 0.30 | 2.4710 | -5.3 |
| 80 | 0.99995 | 0.28 | 2.3965 | -5.1 |

Таблица 3 / Table 3

Значения плотности $\rho(\text{LiF-NaF})$, полученные с помощью методов расчета
 Density values $\rho(\text{LiF-NaF})$ obtained using calculation methods

| T , К | Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol. | | | | | | |
|---------|--|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | 80 | 70 | 61 (e) | 60 | 50 | 40 | 30 |
| 1130 | 1.821 | 1.875 | 1.902 | 1.905 | 1.924 | 1.949 | 1.964 |
| 1140 | 1.816 | 1.869 | 1.897 | 1.900 | 1.919 | 1.944 | 1.959 |
| 1150 | 1.811 | 1.864 | 1.891 | 1.894 | 1.913 | 1.938 | 1.954 |
| 1160 | 1.806 | 1.859 | 1.885 | 1.888 | 1.907 | 1.932 | 1.948 |
| 1170 | 1.801 | 1.854 | 1.880 | 1.883 | 1.902 | 1.927 | 1.943 |
| 1180 | 1.796 | 1.848 | 1.874 | 1.877 | 1.896 | 1.921 | 1.937 |
| 1190 | 1.791 | 1.843 | 1.869 | 1.872 | 1.891 | 1.916 | 1.932 |
| 1200 | 1.786 | 1.838 | 1.863 | 1.866 | 1.885 | 1.910 | 1.926 |
| 1210 | 1.781 | 1.832 | 1.858 | 1.861 | 1.879 | 1.905 | 1.921 |
| 1220 | 1.776 | 1.827 | 1.852 | 1.855 | 1.874 | 1.899 | 1.916 |
| 1230 | 1.771 | 1.822 | 1.847 | 1.850 | 1.868 | 1.893 | 1.910 |
| 1240 | 1.765 | 1.817 | 1.841 | 1.844 | 1.863 | 1.888 | 1.905 |
| 1250 | 1.760 | 1.811 | 1.836 | 1.838 | 1.857 | 1.882 | 1.899 |
| 1260 | 1.755 | 1.806 | 1.830 | 1.833 | 1.851 | 1.877 | 1.894 |
| 1270 | 1.750 | 1.801 | 1.825 | 1.827 | 1.846 | 1.871 | 1.888 |
| 1280 | 1.745 | 1.796 | 1.819 | 1.822 | 1.840 | 1.865 | 1.883 |
| 1290 | 1.740 | 1.790 | 1.814 | 1.816 | 1.835 | 1.860 | 1.877 |
| 1300 | 1.735 | 1.785 | 1.808 | 1.811 | 1.829 | 1.854 | 1.872 |
| 1310 | 1.730 | 1.780 | 1.803 | 1.805 | 1.823 | 1.849 | 1.867 |
| 1320 | 1.725 | 1.774 | 1.797 | 1.800 | 1.818 | 1.843 | 1.861 |

Примечание. e – эвтектика.

Note. e – eutectic.

Уравнение зависимости плотности эвтектической смеси, полученное по данным табл. 3, имеет вид:

$$\rho = 2.5253 - 0.00055T, (R = 0.99996; \sigma = 0.00028).$$

По полученным уравнениям для изоконцентрированных зависимостей рассчитана плот-

ность расплавов смесей системы LiF-NaF в интервале температур $T_{\text{пл}} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$, отвечающих ликвидусу) включая расплав эвтектической смеси. Результаты расчета представлены в табл. 4 и на рис. 3.



Таблица 4 / Table 4

Результаты расчета ρ расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше $T_{пл}$, отвечающих ликвидусу)
 The calculation results ρ of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range $T_{melt} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ higher than T_{melt} corresponding to liquidus)

| $n, ^\circ$ | Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol. | | | | | | |
|-------------|--|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | 80 | 70 | 61(e) | 60 | 50 | 40 | 30 |
| 5 | 1.961 | 1.963 | 2.014 | 1.981 | 1.993 | 2.020 | 1.953 |
| 10 | 1.958 | 1.960 | 2.011 | 1.978 | 1.990 | 2.017 | 1.950 |
| 50 | 1.955 | 1.957 | 1.989 | 1.975 | 1.987 | 2.014 | 1.948 |
| 75 | 1.931 | 1.936 | 1.975 | 1.953 | 1.965 | 1.992 | 1.926 |
| 100 | 1.916 | 1.922 | 1.962 | 1.939 | 1.951 | 1.978 | 1.913 |
| 150 | 1.901 | 1.908 | 1.934 | 1.925 | 1.937 | 1.964 | 1.900 |
| 200 | 1.871 | 1.881 | 1.906 | 1.897 | 1.909 | 1.937 | 1.874 |

Примечание. *e* – эвтектика.
 Note. *e* – eutectic.

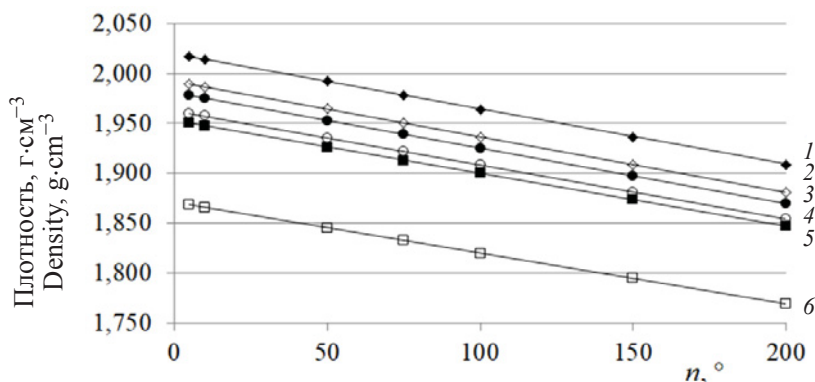


Рис. 3. Графическая зависимость плотности расплавов смесей LiF+NaF от температуры в интервале $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше $T_{пл}$, отвечающих ликвидусу), % мол. LiF: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 70; 6 – 80
 Fig. 3. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melts on the temperature in the range of $T_{melt} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ higher than T_{melt} corresponding to liquidus), % mol. LiF: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 70; 6 – 80

При переходе к реальным температурам в интервале $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше $T_{пл}$, отвечающих ликвидусу) отмечается удовлетворительная согласованность полученных расчетом числовых значений плотности со справочными данными (табл. 1, 3).

На T - x -диаграмме системы LiF-NaF (рис. 4) разграничены изотермой 1130 К области известных значений плотности из литературы [11] (выше изотермы) и область выше ликвидуса на 5° и ниже 1130 К.

Проведено аналитическое описание взаимосвязи плотности расплавов смеси LiF-NaF и концентрации фторида лития в смеси изотермическим методом. Изотермические зависимости показаны на рис. 5.

Анализ полученных изотерм плотности (рис. 5) показал, что в зависимости от содержания LiF они описываются уравнением $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$, где x – содержание LiF, % мол. Коэффициенты a, b, c, d меняются линейно в зависимости от температуры:

$$a = 2.547 - 3.900 \cdot 10^{-4} T \quad (R = 0.9886);$$

$$b = 5.939 \cdot 10^{-3} - 1.206 \cdot 10^{-6} T \quad (R = 0.9846);$$

$$c = -2.304 \cdot 10^{-6} - 1.445 \cdot 10^{-8} T \quad (R = 0.9926);$$

$$d = -1.668 \cdot 10^{-7} - 7.800 \cdot 10^{-10} T \quad (R = 0.9673).$$

Полученные зависимости позволяют рассчитать коэффициенты для разных температур и затем числовое значение плотности для других заданных концентраций LiF в расплаве смесей

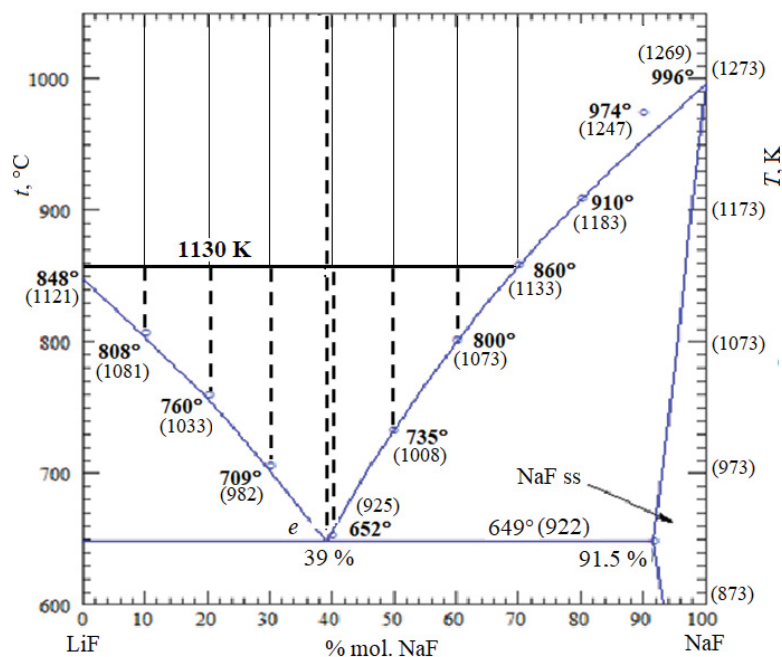


Рис. 4. T - x -диаграмма системы LiF-NaF (область рассчитанных значений плотности выделена пунктирной линией)

Fig. 4. T - x -diagram of the LiF-NaF system (the area of calculated density values is indicated by a dashed line)

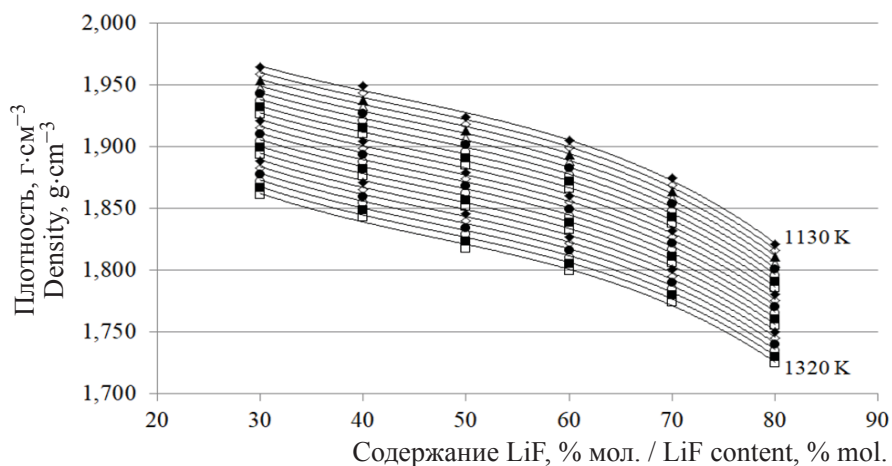


Рис. 5. Графическая зависимость плотности расплавов смесей LiF+NaF от содержания LiF в интервале температур 1130...1320 К (см. табл. 1) [8, 9]

Fig. 5. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melts on the LiF content in the temperature range of 1130...1320 K (see table 1) [8, 9]

LiF+NaF в диапазоне от 30 до 80% мол. LiF, которые не входят в исходные данные.

В табл. 5 приведены числовые значения плотности, полученные изотермическим методом для интервала температур 1130...1320 К, и относительные отклонения от значений плотности расплава эвтектической смеси (61% мол. LiF, 39% мол. NaF, 649 °С), рассчитанных интерполированием (см. табл. 3).

С учетом коэффициентов, представленных в табл. 3, рассчитали значения плотности эвтектической смеси с содержанием 61% мол. LiF для интервала температур 1130...1320 К. Относительное отклонение рассчитанных изотермическим методом числовых значений плотности эвтектического состава от значений, полученных интерполяцией справочных значений (см. табл. 3), составило $-0.84...-1.27\%$.



Таблица 5 / Table 5

Результаты расчета плотности расплавов смесей LiF+NaF для интервала температур 1130...1320 К по уравнению $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$
 The results of the density calculation of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range of 1130...1320 K according to the equation $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

| T, K | a | b · 10 ⁶ | c · 10 ⁵ | d · 10 ⁶ | ρ, г·см ⁻³ | δ, % |
|------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------|
| 1130 | 2.106 | -7.686 | 1.407 | -1.053 | 1.918 | -0.86 |
| 1140 | 2.102 | -7.807 | 1.421 | -1.061 | 1.913 | -0.86 |
| 1150 | 2.098 | -7.928 | 1.436 | -1.069 | 1.908 | -0.90 |
| 1160 | 2.094 | -8.048 | 1.450 | -1.077 | 1.903 | -0.95 |
| 1170 | 2.090 | -8.169 | 1.465 | -1.085 | 1.898 | -0.95 |
| 1180 | 2.086 | -8.289 | 1.479 | -1.093 | 1.893 | -0.99 |
| 1190 | 2.082 | -8.410 | 1.494 | -1.101 | 1.887 | -0.99 |
| 1200 | 2.078 | -8.530 | 1.508 | -1.108 | 1.882 | -1.04 |
| 1210 | 2.074 | -8.651 | 1.523 | -1.116 | 1.877 | -1.03 |
| 1220 | 2.070 | -8.772 | 1.537 | -1.124 | 1.872 | -1.08 |
| 1230 | 2.067 | -8.892 | 1.552 | -1.132 | 1.867 | -1.07 |
| 1240 | 2.063 | -9.013 | 1.566 | -1.140 | 1.862 | -1.12 |
| 1250 | 2.059 | -9.133 | 1.581 | -1.148 | 1.857 | -1.12 |
| 1260 | 2.055 | -9.254 | 1.595 | -1.155 | 1.851 | -1.17 |
| 1270 | 2.051 | -9.375 | 1.610 | -1.163 | 1.846 | -1.16 |
| 1280 | 2.047 | -9.495 | 1.624 | -1.171 | 1.841 | -1.21 |
| 1290 | 2.043 | -9.616 | 1.639 | -1.179 | 1.836 | -1.21 |
| 1300 | 2.039 | -9.736 | 1.653 | -1.187 | 1.831 | -1.26 |
| 1310 | 2.035 | -9.857 | 1.668 | -1.195 | 1.826 | -1.25 |
| 1320 | 2.031 | -9.977 | 1.682 | -1.203 | 1.820 | -1.30 |

Отмечается незначительное увеличение относительного отклонения с повышением температуры от 1130 до 1320 К.

В табл. 6 представлены результаты расчета плотности расплавов смесей LiF+NaF для

температур $T_{пл} + n$. Средняя относительная погрешность составила 2.81%. Знак «-» означает отклонение рассчитанного изотермическим методом значения в меньшую сторону от значений, полученных интерполированием.

Таблица 6 / Table 6

Результаты расчета ρ расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше ликвидуса) по уравнению $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

The results of the ρ calculation of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range $T_{melt} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ higher than liquidus) according to the equation $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

| n, ° | Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol. | | | | | | |
|------|--|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | 80 | 70 | 61 (e) | 60 | 50 | 40 | 30 |
| 5 | 1.911 | 2.058 | 2.023 | 2.170 | 2.185 | 2.196 | 2.195 |
| 10 | 1.908 | 2.055 | 2.020 | 2.167 | 2.183 | 2.194 | 2.193 |
| 50 | 1.880 | 2.031 | 2.000 | 2.147 | 2.165 | 2.177 | 2.177 |
| 75 | 1.862 | 2.017 | 1.987 | 2.134 | 2.154 | 2.167 | 2.167 |
| 100 | 1.845 | 2.002 | 1.974 | 2.122 | 2.142 | 2.157 | 2.157 |
| 150 | 1.810 | 1.972 | 1.948 | 2.096 | 2.120 | 2.136 | 2.138 |
| 200 | 1.775 | 1.943 | 1.923 | 2.071 | 2.097 | 2.115 | 2.118 |
| δ, % | 5.7 | 2.0 | -0.82 | -0.2 | -2.5 | -3.7 | -4.7 |

Примечание. e – эвтектика.

Note. e – eutectic.



Сравнение результатов, полученных изоконцентрационным и изотермическим методами, показало удовлетворительную согласованность рассчитанных числовых значений плотности расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур $T_{пл} + n$ ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше $T_{пл}$, отвечающей ликвидусу) и до 1130 К, что позволяет судить о корректности предложенных методов аналитического описания плотности составов расплавов смесей LiF+NaF.

Заключение

По данным литературы проведено аналитическое описание политерм плотности расплавов смесей LiF+NaF для содержания LiF в смеси от 30, 40, 50, 60, 70, 80% мол. По полученным уравнениям, соответствующим прямой, построены графические зависимости.

Интерполяционным и изотермическим методами рассчитаны числовые значения плотности расплава эвтектики (61 % мол. LiF, 39% мол.) для интервала температур 1130...1320 К.

Изоконцентрационным и изотермическим методами рассчитана плотность расплавов смесей LiF+NaF для температур ($T_{пл} + n$) ($n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$ выше температур ликвидуса) и до 1130 К.

Проведен сравнительный анализ числовых значений плотности составов расплавов смесей LiF + NaF включая эвтектический состав, полученных предложенными методами.

Даны рекомендации по использованию аналитических уравнений для описания плотности составов расплавов смесей LiF+NaF включая эвтектический состав.

Благодарности

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета на 2020 г. (проект № 4.5534.2017/8.9).

Список литературы

1. Коровин Н. В. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
3. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1990. Т. 2. 671 с.
4. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Большая Российская энцикл., 1992. Т. 3. 639 с.
5. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.
6. Блинкин В. Л., Новиков В. Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М. : Атомиздат, 1978. 111 с.
7. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
8. Гасаналиев А. М., Гаркушин И. К., Дебиров М. А., Трунин А. С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала : ООО «Деловой мир», 2011. С. 159.
9. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы : упругие и калорические свойства. Екатеринбург : УроРАН, 2008. 340 с.
10. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. 112 с.
11. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts : Vol. 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. Vol. 3. P. 81.
12. A CerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. URL: <http://ceramics.org/> (дата обращения: 02.03.2019).
13. Справочник по расплавленным солям : в 2 т. / под ред. А. Г. Морачевского. Л. : Химия, 1971. Т. 1. 168 с.
14. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещагина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей : в 2 т. / сост. под общ. ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961.
15. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем : в 2 ч. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. М. : Металлургия, 1977. 416 с.
16. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М. : Металлургия, 1975. 224 с.
17. Кондратюк И. М. Фазовые равновесия в системах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Самара, 2008. 47 с.
18. Замалдинова Г. И., Парфенова С. Н., Гаркушин А. И., Гаркушин И. К., Слепушкин В. В. Свойства s^1 -элементов, простых веществ, галогенидов и их смесей : аналитическое описание, расчет и взаимосвязь. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2010. 202 с.
19. Гаркушин И. К., Трунова А. Н., Парфенова С. Н., Бамбуров В. Г. Аналитическое описание и расчет свойств водно-солевых систем элементов ПА группы. Екатеринбург : УрО РАН, 2009. 148 с.
20. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 148 с.
21. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Химия, 1965. 403 с.
22. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Истомова М. А. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 467 с.



23. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 360 с.
24. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Формирование автоматизированной информационно-поисковой системы для идентификации сложных химических соединений // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306, № 4. С. 911–915.
25. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Автоматизированная идентификация структур химических соединений на ЭВМ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 6. С. 1389–1392.
26. Волков Л. П. Закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ. Теоретические и практические применения. Самара : Изд-во «Парус-Принт», 2002. 30 с.
27. Волков Л. П. Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ на множестве элементарных функциональных частиц. Теоретические и практические применения. Самара : Изд-во «Парус-Принт». 2003. 39 с.
28. Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc., 2002.
29. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М. : Наука. 1969. С. 157.
30. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. С. 168.
31. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. М. : Наука, 1974. 108 с.

Образец для цитирования:

Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Никитина А. С., Андреева Я. А. Расчет плотности для расплавов смесей LiF + NaF // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 290–299. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>

Density Calculation for Mixture Melts of LiF + NaF

I. K. Garkushin, O. V. Lavrenteva,
A. S. Nikitina, Ya. A. Andreeva

Ivan K. Garkushin, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, gik49@yandex.ru

Olga V. Lavrenteva, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, olavolga1965@gmail.com

Alina C. Nikitina, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, nikitina.ke@yandex.ru

Yana A. Andreeva, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, andreevayaa2505@gmail.com

Salt mixtures are used as molten electrolytes of chemical current sources, solvent melts of inorganic substances, heat storing compositions, fluxes for welding and soldering. Modern coolants include alkali metals and their halogenides. Lithium-containing thermofors have a special place. Density is one of the important properties of the melts used. The paper presents the analytical description of the density for the mixture melts of LiF + NaF of various compositions in the temperature range of 1130 ... 1320° K. As a result, an analytical equation was obtained, which made it possible to calculate the melt density of the eutectic mixture above liquidus by 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200 and up to 1130° K. Similar data for eutectic compositions in the reference literature are not available. The isothermic and isoconcentration methods, the Karapetyans's comparative method were used for description.

Keywords: T-x-diagram, liquidus, lithium fluoride, sodium fluoride, melts, melting temperature, eutectic, density, calculation, graphical dependence.

Received: 25.12.2019 / Accepted: 28.01.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the basic part of the state task of the Samara State Technical University 2020 (project No. 4.5534.2017/8.9).

References

1. Korovin N. V. *Khimicheskiye istochniki toka: spravochnik* [Chemical Current Sources: Handbook]. Ed. by N. V. Korovin, A. M. Skundina. Moscow, Izd-vo MEI, 2003. 740 p.
2. Delimarsky Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 192 p.
3. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya* [The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1990, vol. 2. 671 p.
4. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya* [The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1992, vol. 3. 639 p.
5. Prisyazhny V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt media. *Ionic melts*, 1975, vol. 3, pp. 82–90.
6. Blinkin B. L., Novikov V. N. *Zhidkosolevyye yadernyye reaktory* [Liquid Salt Nuclear Reactors]. Moscow, Atomizdat Publ., 1978. 111 p.
7. Garkushin I. K. *Primeneniye solevykh, oksidno-solevykh i oksidnykh sostavov v tekhnologii* [The use of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology]. In: *Termicheskyy analiz i fazovyye ravnovesiya* [Thermal Analysis and Phase Equilibria]. Perm', Permsk. gos. un-t, 1984, pp. 101–111.
8. Gasannaliev A. M., Garkushin I. K., Debirov M. A., Trunin A. S. *Primeneniye rasplavov v sovremennoy nauke i tekhnike* [The use of melts in modern science and technology]. Makhachkala, "Delovoy mir" Publ., 2011. 159 p.



9. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnyye rasplavy: uprugiy i kaloricheskiye svoystva* [Ionic melts: elastic and calorific properties]. Ekaterinburg, UroRAN, 2008. 340 p.
10. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskiye svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 112 p.
11. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts: Vol. 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *J. Phys. Chem. Ref., Data* 1974, vol. 3, pp. 81.
12. *ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology* [Electronic resource]. Available at: <http://ceramics.org/> (accessed 2 March 2019).
13. Morachevsky A. G., ed. *Spravochnik po rasplavlennym solyam* [Handbook of molten salts. Vol. 1]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 168 p.
14. Voskresenskaya N. K., Evseeva N. N., Berul S. I., Veshchagina I. P. *Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley: v 2 t.* [A handbook to the fusibility of systems of anhydrous inorganic salts: in 2 vol.]. Comp. under the total. ed. N. K. Voskresenskaya. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1961.
15. Posypayko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. CH. 1. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom* [Fusibility diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 416 p.
16. Vozdvizhensky V. M. *Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya* [Forecast of double state diagrams]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 224 p.
17. Kondratyuk I. M. *Fazovyye ravnovesiya v sistemakh iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov* [Phase equilibria in systems of halides of alkali and alkaline earth metals]. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Samara, 2008. 47 p.
18. Zamaldinova G. I., Parfenova S. N., Garkushin A. I., Garkushin I. K., Slepushkin V. V. *Svoystva s1-elementov, prostykh veshchestv, galogenidov i ikh smesey: analiticheskoye opisanie, raschet i vzaimosvyaz'* [Properties of s¹-elements, simple substances, halogenides and their mixes: analytical description, calculation and interrelation]. Samara, Samar. gos. tekhn. un-t, 2010. 202 p.
19. Garkushin I. K., Trunova A. N., Parfenova S. N., Bamburov V. G. *Analiticheskoye opisanie i raschet svoystv vodno-solevykh sistem elementov IIA gruppy* [Analytical description and calculation of the properties of water-salt systems of IIA-group elements]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2009. 148 p.
20. Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Dvoryanova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental study of series of halogenides systems of alkaline and alkaline-earth elements]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2006. 148 p.
21. Karapet'yants M. Kh. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of comparative calculation of physical and chemical properties]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 403 p.
22. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Istomova M. A., Trunova A. N., Parfenova S. N., Garkushin A. I., Kolyado A. V. *Metody rascheta svoystv elementov, prostykh veshchestv, soyedineniy i smesey* [Methods for calculating the properties of elements, simple substances, compounds and mixes]. Samara, Samar. gos. tekhn. un-t, 2017. 467 p.
23. Viktorov M. M. *Metody vychisleniya fiziko-khimicheskikh velichin i prikladnyye raschety* [Methods for calculating physico-chemical quantities and applied calculations]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 360 p.
24. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Vetokhin V. N., Volkov L. P. Formation of an automated information retrieval system for the identification of complex chemical compounds. *USSR Academy of Sciences*, 1989, vol. 306, no. 4, pp. 911–915.
25. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Vetokhin V. N., Volkov L. P. Automated computer structure identification of chemical compounds. *USSR Academy of Sciences*, 1988, vol. 301, no. 6, pp. 1389–1392.
26. Volkov L. P. *Zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv. Teoreticheskiye i prakticheskiye primeneniya* [Regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances. Theoretical and practical applications]. Samara, Izd-vo "Parus-Print", 2002. 30 p.
27. Volkov L. P. *Novyye zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv na mnozhestve elementarnykh funktsional'nykh chastits. Teoreticheskiye i prakticheskiye primeneniya* [New regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances on a multitude of elementary functional particles. Theoretical and practical applications]. Samara, Izd-vo "Parus-Print", 2003. 39 p.
28. *Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc.*, 2002.
29. Ventzel E. S. *Teoriya veroyatnostey* [Probability Theory]. Moscow, Nauka Publ., 1969. P. 157.
30. Charykov A. K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza* [Mathematical Processing of the Results of Chemical Analysis]. Leninurad, Khimiya Publ., 1984. 168 p.
31. Seidel A. N. *Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin* [Errors of Measurement of Physical Quantities]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 108 p.

Cite this article as:

Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Nikitina A. S., Andreeva Ya. A. Density Calculation for Mixture Melts of LiF + NaF. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 290–299 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>



УДК 544.022.823

Физико-химические основы формирования структуры гипсовых вяжущих материалов

Р. И. Кузьмина, Н. С. Ержанова, З. Х. Кунашева



Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kuzminaraisa@mail.ru

Ержанова Нургуль Сандибаевна, аспирант 1-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nurgul.yerzhanova@mail.ru

Кунашева Зарипа Хайроллиевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии естественно-географического факультета, заведующий исследовательской лабораторией экологии и биогеохимии, Западно-Казахстанский государственный университет имени М. Утемисова, г. Уральск, Казахстан, kunasheva@mail.ru

В статье показаны результаты исследования композиционных материалов, полученных модификацией минеральных ресурсов с активными минеральными компонентами, что является главным направлением производства новых высококачественных материалов. В ходе данной работы были получены вяжущие материалы на основе строительного гипса и карбонатного бурового шлама, а также замедлителя срока схватывания. Исследованы физико-химические свойства, структура системы, фазовое влияние модификатора на структуру и твердение полученных новых материалов. Анализ результатов исследований показал, что повышение степени наполнения строительного гипса приводит к уменьшению его водопоглощения, но водоудерживающая способность и влажность возрастают, что позволяет получить вяжущие с хорошей водостойкостью. Введение в состав композита бурового отхода позволяет получить гладкую поверхность образцов, структура которой является бездефектной, максимально плотной из-за полифракционного состава шлама, который способствует созданию структуры матричной фазы вяжущего. Также изучены термодинамические характеристики процесса гидратации полуводного гипса.

Ключевые слова: буровой шлам, фаза, коэффициент размягчения, теплопроводность, пористость, прочность на изгиб и сжатие.

Поступила в редакцию: 24.12.2019 / Принята: 10.01.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-300-307>

На сегодня одним из наиболее важных направлений экономики мира является производство новых материалов. Данный комплекс бурно развивается и набирает обороты, в частности

многокомпонентные системы на минеральной основе выходят на совершенно новый уровень. К числу основных требований, предъявляемых к данной продукции, относятся повышение качества, рациональное природопользование и охрана окружающей среды. Одним из путей решения этой задачи является широкое внедрение технологий использования отходов производства. Мировой и отечественный опыт применения отходов показывает их высокую эффективность и преимущества. Расширение области применения изделий и конструкций, изготовленных на основе строительного гипса, возможно лишь при условии улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств [1].

Эффективность использования гипсовых строительных материалов обусловлена простотой и экономичностью производства самих гипсовых вяжущих веществ. На производство 1 т этого вяжущего требуется соответственно в 4–5 раз меньше топлива и электроэнергии, чем на производство тонны портландцемента [2].

Материалы и методы

В статье описывается синтез оптимального состава композиционных материалов на основе минеральных ресурсов и наполнителей местного происхождения.

Композиционные системы и материалы на его основе получали перемешиванием предварительно подготовленных компонентов. Минеральные и химические добавки подвергались сушке в лабораторном сушильном шкафу марки 2В-151 при температуре не более 60° С.

Изучение основных свойств строительного гипса и композиций на его основе проводили согласно ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Для определения сроков схватывания применяется прибор «Вика» и используется гипсовое тесто стандартной консистенции. Сущность метода состоит в определении времени от начала контакта гипсового вяжущего с водой до начала и конца схватывания теста.

Водопоглощение материала определяют на трех образцах, предварительно высушенных до



постоянной массы при температуре 318–328 К (45–55° С). Образцы взвешивают, помещают в горизонтальном положении в ванну и заливают до половины водой. Через 2 ч их заливают водой полностью и выдерживают еще 2 ч. После этого образцы извлекают из воды, обтирают влажной тканью и взвешивают.

Теплопроводность рассчитывали по формуле В. П. Некрасова:

$$\lambda = 1.16\sqrt{0.0196 + 0.22d^2} - 0.16, \quad (1)$$

где $d = \rho_{\text{ср}}/\rho_{\text{вода}}$.

Испытание образцов на прочность проводили на маятниковой испытательной машине WMP-10 при скорости нагружения 0,1 МПа/с. Предел прочности при изгибе определяли на испытательной машине МИИ-100.

В качестве исходного сырья использовали строительный гипс марки Г4 – Г6 производства ТОО «Alina GM» (Западно-Казахстанская об-

ласть), в качестве техногенного наполнителя – активированный минеральный порошок из карбонатного бурового шлама Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (Западно-Казахстанская область) и замедлитель схватывания – борную кислоту.

Результаты и их обсуждение

Авторы [3, 4] отмечают положительное влияние активного минерального компонента на структурно-физические, физико-механические и технико-эксплуатационные характеристики композиционного наноструктурированного гипсового вяжущего. На основании проведенных исследовательских работ вышеуказанных авторов получены композиционные материалы (КМ), в составе которых количество активированного карбонатного бурового шлама варьировалось от 5 до 20%. Компонентный состав вяжущих представлен в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Химический и количественный состав гипсовых композиционных материалов
Chemical and quantitative composition of gypsum composite materials

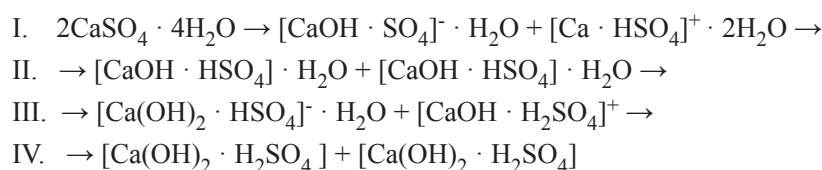
| № | Композиционные материалы / Composite materials | $m_{\text{общ}}, \text{ г} / m_{\text{general}}, \text{ г}$ | $m_{\text{гипс}}, \text{ г} / m_{\text{gypsum}}, \text{ г}$ | $m_{\text{шлам}}, \text{ г} / m_{\text{sludge}}, \text{ г}$ |
|---|--|---|---|---|
| 1 | Гипс 100% / Gypsum 100% | 100 | 100 | 0 |
| 2 | Гипс 95% / Gypsum 95% Карбонатный шлам 5% / Carbonate sludge 5% | 100 | 94 | 5 |
| 3 | Гипс 90% / Gypsum 90% Карбонатный шлам 10% / Carbonate sludge 10% | 100 | 89 | 10 |
| 4 | Гипс 85% / Gypsum 85% Карбонатный шлам 15% / Carbonate sludge 15% | 100 | 84 | 15 |
| 5 | Гипс 80% / Gypsum 80% Карбонатный шлам 20% / Carbonate sludge 20% | 100 | 79 | 20 |

Примечание. Содержание борной кислоты составляет 1% от общей массы КМ.
Note. The content of boric acid is 1% of the total mass of CM.

Следует отметить, что введение в состав композита бурового отхода позволяет получить гладкую, без видимых невооруженным глазом пор поверхность образцов. Объяснение такого эффекта возможно при условии рассмотрения комплексного воздействия техногенного наполнителя на гипсовую вяжущую систему [5]. В особенности из-за полифракционного состава шлама при его введении в гипсовую систему рассматривается воздействие как на микро-, так и на наноуровне. Частицы максимального

размера работают в композиционной системе как микронаполнитель, который способствует созданию максимально плотной бездефектной структуры матричной фазы вяжущего (рис. 1).

В соответствии с приведенной схемой каждая молекула воды связана через ион кислорода с кальцием и водородными связями через ионы водорода с кислородом сернокислотных тетраэдров. Условно можно выделить несколько стадий разрушения водородных связей:



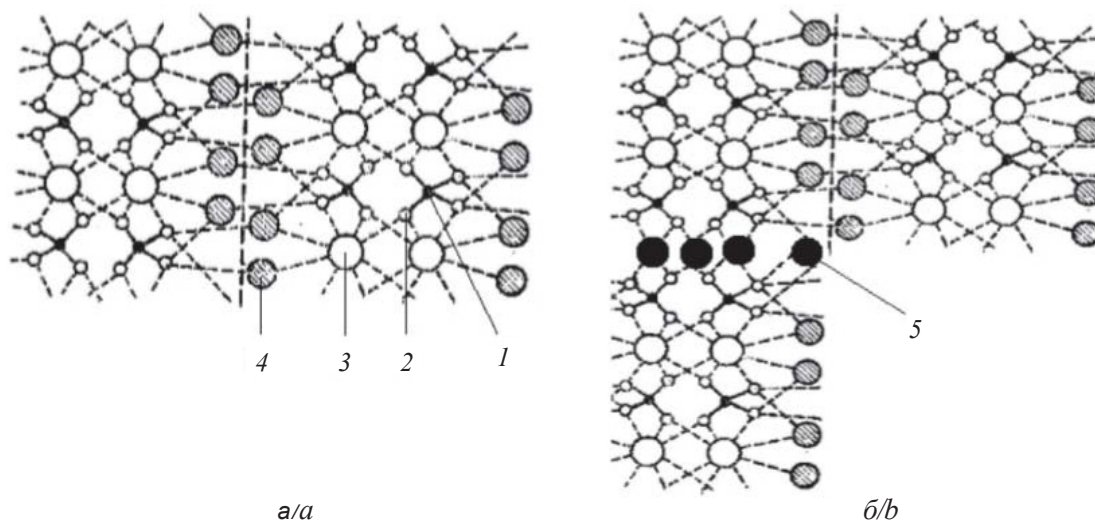


Рис. 1. Кристаллические структуры: а – $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б – материалы с техногенными наполнителями; 1 – S^{6+} , 2 – O^{2-} , 3 – Ca^{2+} , 4 – H_2O , 5 – частицы наполнителя
 Fig. 1. Crystal structure: a – $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б – materials with man-made fillers; 1 – S^{6+} , 2 – O^{2-} , 3 – Ca^{2+} , 4 – H_2O , 5 – filler particles

Образующиеся в результате последовательных структурных преобразований ионы CaOH^+ , HSO_4^- не являются устойчивыми, поэтому воздействие техногенного наполнителя в системе происходит как на уровне матрицы вяжущего, так и на контактной зоне, что, в свою очередь, приводит к повышению качества и эффективности

гипсовых материалов. В данной структуре активная добавка связывается с двухводным гипсом на контактной или матричной зоне.

Следует предположить, что гладкая поверхность образцов является следствием изменения поровой структуры материала. Количественные данные пористости показаны в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Пористость гипсовых вяжущих
Porosity of gypsum binding agents

| № образца / sample's no. | Пористость, % / Porosity, % | | | |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|--|---|
| | П _{общ} / P _{general} | П _{откр} / P _{open} | П _{закр} / P _{close} | П _{микро} / P _{micro} |
| 1 | 48,15 | 25,71 | 5,42 | 1,41 |
| 2 | 46,94 | 24,13 | 6,91 | 1,69 |
| 3 | 43,79 | 22,81 | 7,59 | 1,94 |
| 4 | 42,58 | 21,94 | 8,18 | 2,36 |
| 5 | 37,12 | 18,68 | 8,41 | 3,12 |

Рациональное количество карбонатного шлама позволяет снизить открытую пористость гипсового камня до 7%. Изменяя вид, дисперсность и количество наполнителя, можно управлять свойствами вяжущего и оказывать влияние на структуру затвердевшего материала. Понижение пористости композитов за счет увеличения количества шлама способствует интенсивному улучшению его свойств, таких как прочность, теплопроводность и т. п. С повышением количества водоудерживающей добавки не наблюдается снижения прочности раствора и

повышается его адгезия. Это объясняется тем, что добавка, проникая в поры раствора, практически армирует гипсовый камень. Жесткий каркас затвердевшего раствора становится более пластичным.

На рис. 2 видно, что с повышением концентрации карбонатного шлама увеличивается прочность на изгиб и сжатие. За счет снижения водопоглощения материала сокращается водогипсовое соотношение, что влияет на размеры кристаллов образующегося дигидрата – чем оно больше, тем крупнее кристаллы. Скорость

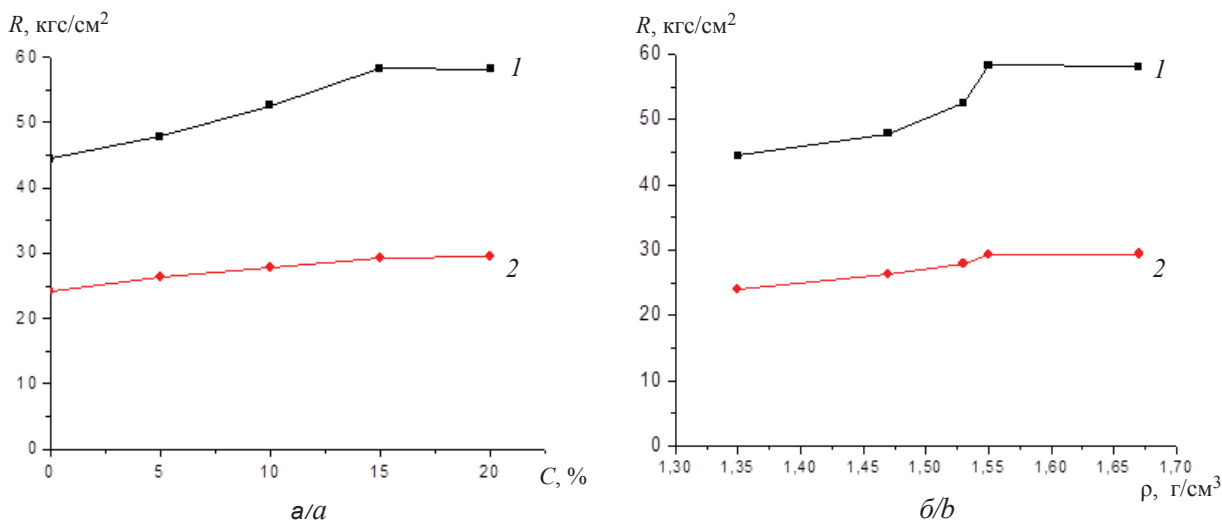


Рис. 2. Зависимость прочности композиции: *a* – от концентрации карбонатного шлама; *b* – от плотности материала; 1 – прочность на сжатие, 2 – прочность на изгиб
 Fig. 2. The dependence of the composition strength: *a* – on the concentration of carbonate sludge; *b* – on the material density; 1 – compressive strength, 2 – bending strength

зарождения кристаллов находится в зависимости от поверхностной энергии. Чем меньше поверхностная энергия на границе кристалла с раствором, тем устойчивее система.

С позиции законов термодинамики кристаллизационные контакты вследствие сформированной кристаллической решетки обладают избытком свободной энергии, а следовательно, и повышенной растворимостью [6, 7].

Также одним из важнейших показателей гипсовых вяжущих является теплопроводность – способность материала передавать тепло через свою толщину за счет разницы температур на ограничивающих поверхностях. Это свойство

характеризуется коэффициентом теплопроводности λ (Вт/(м·°С)). Теплопроводность гипсовых композиционных материалов связана с составом, структурой, текстурой, плотностью, влажностью, температурой окружающей среды.

В сравнительной диаграмме (рис. 3) с увеличением плотности материала теплопроводность снижается, так как теплопроводность воздуха $\lambda_{\text{возд}} = 0.023$ Вт/(м·°С) (при $t = 20^\circ \text{C}$) всегда меньше теплопроводности твердого вещества, из которого состоит строительный материал.

Ниже приведены результаты экспериментальных работ по определению физико-химических и механических свойств (табл. 3).

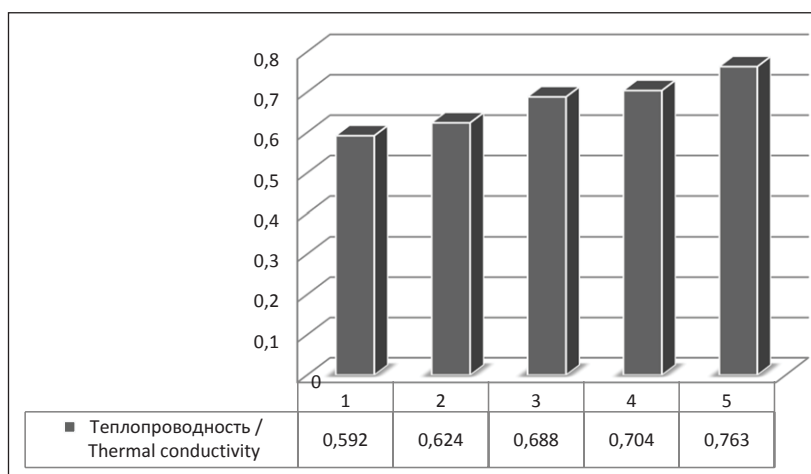


Рис. 3. Сравнительная диаграмма коэффициента теплопроводности (λ) композиционных материалов

Fig. 3. Comparative diagram of the thermal conductivity coefficient (λ) of composite materials



Таблица 3 / Table 3

Физико-технические свойства композиционной системы
Physical and technical properties of the composite system

| № образца / Sample's № | Свойства композиции / Properties of the composition | | |
|---------------------------|---|---|---|
| | Водопоглощение W, % / Water absorption W, % | Влажность W _с , % / Humidity W _с , % | Водостойкость K _{размягчения} / Water resistance K _{softening} |
| 1 | 16,97 | 0,60 | 0,62 |
| 2 | 15,84 | 0,68 | 0,68 |
| 3 | 13,28 | 0,70 | 0,77 |
| 4 | 12,42 | 0,80 | 0,85 |
| 5 | 10,02 | 0,90 | 0,79 |

Принцип действия минеральной добавки, т. е. бурового шлама, основывается на рассеянии статических зарядов и пространственной стабилизации частиц вяжущего вещества, что приводит к высокоэффективному диспергированию и дефлокуляции [8].

Рост числа носителей заряда в вяжущей системе связан не только с растворением минеральной добавки, но и с диссоциативной адсорбцией молекул воды на активных центрах твердой фазы. Таким образом, адсорбируясь на гидратирующихся зернах вяжущего, добавка удлиняет сроки схватывания и уменьшает водопоглощение, что обуславливает рост прочностных показателей. Причиной повышения водостойкости является положительное действие минеральной добавки, которое заключается в том, что частицы редиспергируемых порошков распределяются в структуре материала, формируя непрерывный полимерный каркас. Исходя

из этих данных можно сделать вывод, что на водостойкость гипсового камня значительное влияние оказывают объем его пористости и характеристика размеров пор.

Водостойкость вяжущих материалов характеризуется коэффициентом размягчения K_{разм}. Водостойкость гипсовых вяжущих веществ оценивается по коэффициенту размягчения, согласно которому гипсовые вяжущие делятся на: 1) неводостойкие (НВ) – K_{разм} < 0,45; 2) средней водостойкости (СВ) – 0,45 ≤ K_{разм} ≤ 0,6; 3) повышенной водостойкости (ПВ) – 0,6 ≤ K_{разм} ≤ 0,8; 4) водостойкие (В) – K_{разм} > 0,8. Сравнительный анализ результатов (см. табл. 3) с литературными данными показывает, что образец № 4, в составе которого содержится 15% карбонатного шлама, является водостойким.

В связи с полученными данными с целью замедления схватывания получены еще 5 образцов (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Химический и количественный состав гипсовых композиционных материалов
Chemical and quantitative composition of gypsum composite materials

| № образца / Sample's № | m _{общ} , г / m _{general} , g | m _{гипс} , г / m _{gypsum} , g | m _{борная кислота} , г / m _{boric acid} , g |
|---------------------------|---|---|---|
| 1 | 100 | 84 | 1 |
| 2 | | 83 | 2 |
| 3 | | 82 | 3 |
| 4 | | 81 | 4 |
| 5 | | 80 | 5 |

Примечание. Количество бурового шлама составляет 15% общей массы композиции.
 Note. The amount of drilling sludge is 15 % of the total mass of the composition.

Варьирование замедлителя схватывания от 1 до 5% влияет на твердение гипсовой системы.

Твердеющие вяжущие вещества минерального происхождения ведут себя подобно слабым электролитам. Изучая влияние слабых кислот на

минеральную систему, можно контролировать процесс гидратации и твердения [9].

В процессе гидратации гипсовых вяжущих происходит изменение объема, температуры и давления внутри системы. При этом изменя-



ется состав раствора. Такую систему можно характеризовать химическим потенциалом μ [10]. Химические потенциалы представляют собой частные производные характеристических функций по числу молей данного компонента системы при постоянных значениях независимых параметров и количества всех остальных компонентов:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right) V, S, n_2, n_3 \dots, \quad (2)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right) V, T, n_2, n_3 \dots, \quad (3)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right) P, S, n_2, n_3 \dots, \quad (4)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right) P, T, n_2, n_3 \dots, \quad (5)$$

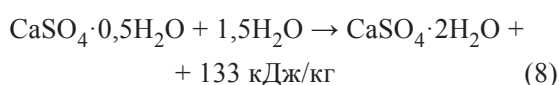
Химический потенциал добавок можно представить как фактор интенсивности химической энергии данного вещества в системе. Химическую энергию можно рассматривать как произведение фактора интенсивности на фактор емкости. Фактором емкости в данном случае будет число молей или концентрация данного вещества. Приращение химической энергии можно представить в виде $\mu_1 = \partial n_1$,

следовательно, введение добавок изменяет состояние равновесия системы и происходит превращение энергии:

$$\sum \mu_i dn_i \neq 0. \quad (6)$$

Таким образом, химический потенциал является мерой изменения характеристической функции при постоянных параметрах и массах всех веществ, за исключением массы того компонента, количество которого изменяется в системе. Следовательно, химический потенциал можно рассматривать как тепловой эффект:

$$(Q_v) = -\Delta U \text{ или } (Q_p) = \Delta H; \quad (7)$$



Борная кислота представляет собой эффективный замедлитель для гипсовых вяжущих [11]. Хотя он и не является универсальным замедлителем, но, благодаря своим особенностям, оказывает значительный положительный эффект при применении: минимальное влияние на снижение прочности гипса, малая чувствительность к изменению содержания воды (табл. 5).

Таблица 5 / Table 5

Сроки схватывания композиционного материала
Setting terms of the composite material

| Сроки схватывания / Setting time | № образца / Sample's No. | | | | |
|--|--------------------------|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| До $\tau_{\text{начало}}$, минут / Until $\tau_{\text{beginning}}$, minute | 4 | 6 | 9 | 9 | 9 |
| После $\tau_{\text{конец}}$, минут / After τ_{end} , minute | 17 | 19 | 21 | 21 | 20 |

Как можно заметить, особенностью борной кислоты является то, что она изменяет время от начала и до окончания схватывания гипсового раствора, этот промежуток отличается от чистого гипса и составляет 12 минут, что делает ее незаменимой для гипсовых штукатурок при необходимости срезки.

Таким образом, по результатам исследования было установлено, что композиционный материал, содержащий 85% гипса, 15% бурового шлама и 3% борной кислоты – оптимальный состав для водостойких, прочных и эффективных строительных материалов, используемых в строительстве зданий, внешней и внутренней отделке помещений в связи с положительным влиянием нанодобавки на кристаллическую структуру.

Список литературы

1. Едаменко А. Основные критерии при проектировании многофазовых гипсовых вяжущих // Альманах современной науки и образования. 2012. № 12 (67), ч. 2. С. 28–30.
2. Ферронская А. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник. М.: АСВ, 2004. 485 с.
3. Войтович Е., Жерновский И., Череватова А. Новые виды гипсовых вяжущих с применением наномодификаторов // Сухие строительные смеси. 2011. № 3. С. 18–19.
4. Войтович Е., Жерновский И., Череватова А., Строкова В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 9–11.



5. Деревянко В., Мороз Л., Мороз В., Кушнерова Л., Гришко А. Наномодифицированное гипсовое вяжущее // Строительство, материаловедение, машиностроение. 2017. № 96. С. 73–78.
6. Mchedlov-Petrosjan O. Chemistry of nonorganic construction materials. М. : Stroyizdat, 1988. 304 p.
7. Токарев Ю., Головин Д., Бурьянов А., Хуйганг Тяю, Тао Ду. О механизме влияния активных добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства ангидритового вяжущего // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 56–62.
8. Лукьянова А., Старостина И. Строительные композиционные материалы на основе модифицированных гипсовых вяжущих, полученных из отходов производства // Fundamental Research. 2013. № 4. С. 818–822.
9. Романенков В., Петюшик Е. Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред. Минск : Беларус. наука, 2012. 197 с.
10. Деревянко В., Чумак А., Тельянов В., Кондратьева Н. Наномодификация структуры гипсовых вяжущих // Вестник ПГАСА. 2012. № 6. С. 31–36.
11. Литвиненко С. Применение замедлителя схватывания для гипсовых вяжущих Retardan 225P // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 26–28.

Образец для цитирования:

Кузьмина Р. И., Ержанова Н. С., Кунашева З. Х. Физико-химические основы формирования структуры гипсовых вяжущих материалов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 300–307. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-300-307>

Physico-Chemical Principles of Structure Formation of Gypsum Binding Materials

R. I. Kuzmina, N. S. Yerzhanova, Z. Kh. Kunasheva

Raisa I. Kuzmina, <https://orcid.org/0000-0001-6850-4511>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kuzminaraisa@mail.ru

Nurgul S. Yerzhanova, <https://orcid.org/0000-0001-8687-9690>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, nurgul.yerzhanova@mail.ru

Zaripa Kh. Kunasheva, <https://orcid.org/0000-0002-16145939>, West Kazakhstan State University named after M. Utemisov, 162 N. Nazarbaeva Ave., Ural'sk, Kazakhstan, kunasheva@mail.ru

The article shows the results of the study of composite materials obtained by the modification of mineral resources with active mineral components, which is the main direction in the production of new materials of high quality. In this work, binding materials were obtained on the basis of construction gypsum and carbonate drilling sludge, which is a retarder of the setting time as well. The physical and chemical properties, the structure of the system, and the phase influence of the modifier on the structure and hardening of the obtained new materials were investigated. The analysis of research results showed that increasing the filling rate of construction gypsum led to decrease in its water absorption, whereas water-holding capacity and humidity increased, which allowed us to get binders with good water resistance. The introduction of drilling cuttings into the composite composition allowed us to obtain a smooth surface of the samples, the structure of which is defect-free and as dense as possible due to the polyfractional composition of the sludge, which contributed to the creation of the structure of the matrix phase of the binder. The thermodynamic characteristics of the hydration process of semi-aqueous gypsum were also studied.

Keywords: drill cuttings, phase, softening coefficient, heat conductivity, porosity, bending and compression strength.

Received: 24.12.2019 / Accepted: 10.01.2020 /

Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Edamenko A. The main criteria in the design of multi-phase gypsum binders. *Almanakh of Modern Science and Education*, 2012, no. 12 (67), pt. 2, pp. 28–30 (in Russian).
2. Ferronskaya A. *Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye): spravochnik* [Plaster materials and products (production and use): reference]. Moscow, ACB Publ., 2004. 485 p. (in Russian).
3. Voitovich E., Zhernovsky I., Cherevatova A. New types of gypsum binders with applicable nanomodifiers. *Dry Building Mixes*, 2011, no. 3, pp. 18–19 (in Russian).
4. Voitovich E., Zhirinovsky I., Cherevatova A., Strokova V. Features of phase formation in composite nanostructured gypsum binder. *Building Materials*, 2012, no. 7, pp. 9–11 (in Russian).
5. Derevyanko V., Moroz L., Moroz V., Kushnerova L., Grishko A. Nanomodified gypsum binder. *Construction, Materials Science, Mechanical Engineering*, 2017, no. 96, pp. 73–78 (in Russian).
6. Mchedlov-Petrosjan O. *Chemistry of Nonorganic Construction Materials*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988. 304 p.
7. Tokarev Yu., Golovin D., Buryanov A., Hugang Tsho, Tao Du. On the mechanism of influence of active additives based on magnesite and carbon nanotubes on the structure and properties of anhydrite binder. *Building Materials*, 2015, no. 2, pp. 56–62 (in Russian).
8. Lukyanova A., Starostina I. Construction composite



- materials based on modified gypsum binders obtained from production waste. *Fundamental Research*, 2013, no. 4, pp. 818–822 (in Russian).
9. Romanenkov V., Petushik E. *Fiziko-khimicheskiye osnovy gidratatsionnogo tverdeniya poroshkovykh sred* [Physico-chemical basis of hydration hardening powder media]. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2012. 197 p. (in Russian).
 10. Derevyanko V., Chumak, A., Talanov V., Kondratyeva N. Nano-modification of structure of gypsum binding materials. *Bulletin of Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture*, 2012, no. 6, pp. 31–36 (in Russian).
 11. Litvinenko S. Application of setting retarder for gypsum binders Retardan 225P. *Building Materials*, 2012, no. 7, pp. 26–28 (in Russian).

Cite this article as:

Kuzmina R. I., Yerzhanova N. S., Kunasheva Z. Kh. Physico-Chemical Principles of Structure Formation of Gypsum Binding Materials. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 300–307 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-300-307>



УДК 66.011

Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов



И. А. Никифоров, А. А. Кривонос, А. И. Никифоров, Е. А. Чесноков

Никифоров Игорь Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, galtek@mail.ru

Кривонос Андрей Андреевич, аспирант кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, k2an@mail.ru

Никифоров Александр Игоревич, аспирант кафедры физической химии, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, alexandernikiforov@mail.ru

Чесноков Евгений Антонович, студент химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, evgeniches@mail.ru

Разработана математическая модель адсорбера с применением уравнения Тота. Для подтверждения адекватности разработанной модели был синтезирован микропористый морденит. Структура и характеристики полученного сорбента подтверждены методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа. Адсорбция водород-метановой смеси на H-форме синтезированного морденита проводилась при давлении 2 МПа в диапазоне температур 20–35° С. На основе математической модели адсорбера показана возможность разработки технологического процесса разделения смеси водорода и метана при высоких давлениях.

Ключевые слова: адсорбция, морденит, сепарация газов, математическое моделирование.

Поступила в редакцию: 07.04.2020 / Принята: 13.05.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>

Введение

Неотъемлемой частью любой современной установки по сжижению газа является узел адсорбции для проведения очистки и осушки природного и нефтяного газа. Для проектирования нового оборудования и оптимизации работы существующего требуется разработка математической модели адсорбера, которая должна обеспечить расчет разных статических, динамических и переходных режимов установки в широком диапазоне температур, давления и расхода веществ с высокой точ-

ностью. Кроме того, применение универсальной модели адсорбера позволит осуществлять выбор применяемых адсорбентов или их комбинаций, а также отлаживать режимы сорбции – десорбции.

Математическая модель адсорбера строится на базе изотерм адсорбции компонентов газовой смеси на выбранном сорбенте при разных температурах, а получение таких изотерм при высоком давлении (10–25 МПа) становится достаточно сложной экспериментальной задачей. При этом существующих литературных данных недостаточно для решения поставленной цели.

Основными адсорбентами, применяемыми в рассматриваемых технологиях, являются алюмогели, силикагели, различные марки синтезированных и натуральных цеолитов. Среди часто применяемых сорбентов выделяется морденит. Он относится к крупнотоннажным цеолитам и за счет большой сорбционной емкости, высокой термо- и кислотоустойчивости, сравнительно небольшого размера пор используется при очистке и осушке широкого спектра веществ разной природы – неорганических газов, углеводородного сырья и др. [1]. Поэтому в рамках данной работы в качестве модельного сорбента для подтверждения адекватности разрабатываемого математического описания адсорбции использовался специально синтезированный микропористый морденит.

Материалы и методы

В качестве базового процесса при моделировании адсорбера выбрана сепарация водорода из метан-водородной смеси на микропористом мордените, математическая модель строилась на базе программных средств УТК 6.5 [2].

Описываемая версия адсорбера является расширенной моделью, которая использовалась ранее для расчета процесса осушки природного газа [3], и основана на решении уравнения адсорбции Тота (1) для произвольного слоя адсорбента:

$$Q_i = \frac{Q_{\max_i} \cdot p_i \cdot K_i}{1 + \sum_{i=1}^n [(1 + (p_i K_i)^{t_i})^{1/t_i} - 1]}, \quad (1)$$

где Q_i – степень адсорбции i – компонента, Q_{\max_i} – максимальная степень адсорбции компонента i , p_i – парциальное давление ком-



понента i , K_i – константа Генри компонента i , $K_i = K_{0i} \cdot e^{\frac{Q_{sti}}{RT}}$, где K_{0i} – предэкспоненциальный множитель уравнения Генри, Q_{sti} – теплота адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура; t_i – параметр неоднородности адсорбционной системы.

Данное уравнение относится к параметрическим уравнениям адсорбции с тремя переменными и является эмпирической модификацией уравнения Ленгмюра, решение которого позволяет достаточно точно описывать адсорбционные системы в широком диапазоне значений. При низких значениях давления уравнение Тота превращается в уравнение Генри, а при значении параметра $t_i = 1$ – в уравнение Ленгмюра, и его решения при известном параметре неоднородности системы можно использовать для прогнозирования равновесия газовых смесей при высоких давлениях [4, 5].

Моделирование процесса разделения газовой смеси, содержащей 10.23% об. метана и 89.77% об. водорода при температурах 20, 30, 35 °С и давлении 2 МПа осуществляли методом Пенга – Робинсона (PR). Данный метод является наиболее успешной модификацией уравнения Ван-дер-Ваальса и широко применяется в инженерной практике моделирования технологических процессов [6, 7]. При моделировании регенерации адсорбента применяли также метод PR при атмосферном давлении и температуре 200 °С в условиях постоянной подачи азота в адсорбер. Экспериментальные изотермы сорбции метана на Na-формах морденита, использованные в расчетах модели адсорбера, взяты из работы [8], для водородной формы – из работ [9, 10].

Морденит для проведения адсорбционных экспериментов получали из реакционной смеси состава 0.2 Na₂O : 0.07 Al₂O₃ : 13 H₂O : 5 масс. % затравки на основе молотого силикагеля марки КСГ, гидроксида натрия, алюмината натрия и дистиллированной воды. В качестве кристаллической затравки использовали коммерчески доступный морденит производства компании «Zeolyst» (CBV-10A). Гидротермальную обработку реакционной смеси проводили в автоклаве в течение 48 ч при 160 °С.

По окончании гидротермальной обработки твердый продукт кристаллизации выделяли фильтрованием с последующей отмывкой на фильтре до pH промывных вод. Полученная Na-форма морденита подвергалась 3-кратному

ионному обмену в 1 М растворе нитрата аммония в течение 3 ч при 80 °С и перемешивании с промежуточным выделением цеолита на фильтре и его отмывкой. По окончании ионного обмена цеолит высушивали при 100 °С в течение 24 ч. Прокаливание аммонийной формы цеолита с целью получения H-формы проводили при 550 °С в токе кислорода в течение 5 ч.

Идентификация полученного образца проводилась методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы были получены на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение CuKα. Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–30 град. 2θ с шагом 0.05 град., ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

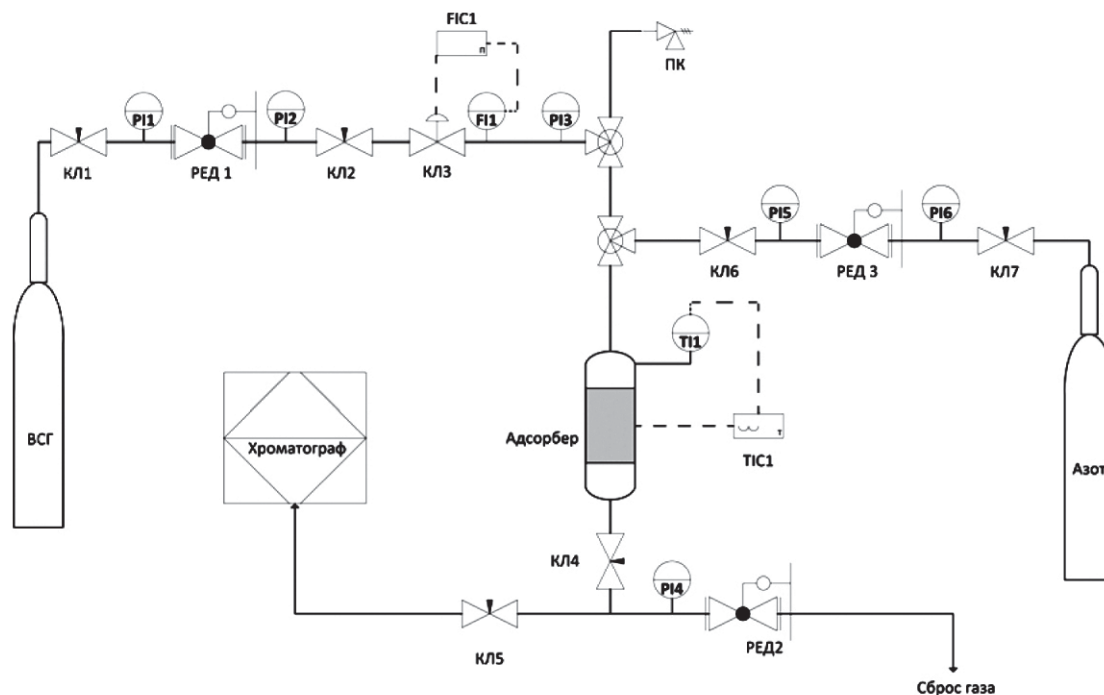
Химический состав образцов определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на приборе Thermo Scientific ARL Perform`X с родиевой трубкой 3,5 кВт. Перед анализом навески образцов массой 0,15–0,20 г прессовали в таблетки с борной кислотой.

Морфология исследуемых образцов морденита была установлена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи микроскопа Hitachi TM3030. Перед съемкой на поверхность образцов наносили слой золота методом напыления в вакууме.

Пористую структуру полученного образца морденита исследовали методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на приборе ASAP 2000N Micromeritics. Расчет площади удельной поверхности производили по методу БЭТ, объем пор образца устанавливали по изотерме адсорбции азота при 77 К.

С целью проверки точности прогнозирования математической модели поставлен эксперимент по адсорбции водород-метановой смеси на H-форме морденита. Эксперимент проводился при давлении 2 МПа и температурах 20, 30, 35 °С. В качестве сырья использовалась градуированная газовая смесь, характеристики которой представлены в табл. 1.

Динамические адсорбционные измерения были проведены на установке, схема которой представлена на рис. 1. Навеска морденита весом 9 г загружалась в адсорбер и прокаливалась в течение 4 ч при 400 °С при постоянном потоке азота для полной десорбции воды с поверхности адсорбента. После прокаливания адсорбер



КЛ1-КЛ7 – запорный клапан, РЕД1-РЕД3 – редуктор, Р11-Р16 – манометр, ПК – предохранительный клапан, F1 – датчик расхода, Т11 – датчик температуры, Т1С1 – регулятор температуры, FIC1 – регулятор расхода.

Рис. 1. Принципиальная схема установки адсорбции
Fig. 1. Schematic diagram of the adsorption unit

Таблица 1 / Table 1

Характеристики водородсодержащего газа
Characteristics of the hydrogen containing gas

| | |
|---|-------|
| Содержание метана, % мол. / Methane content, % mol | 10.23 |
| Содержание водорода, % мол. / Hydrogen content, % mol | 89.77 |
| Объем пропущенного газа, л / Volume flow, l | 10 |
| Давление газа, МПа / Pressure, MPa | 2 |

термостатировался при заданной температуре. После этого производилась подача ВСГ с поддерживаемым регулятором расходом 300 нл/час. Далее производился набор давления в системе до 2 МПа при помощи редукторов. С периодичностью 5 мин производился отбор пробы газа на выходе из адсорбера через игольчатый клапан. Отобранный газ направлялся на анализ для определения метана в смеси в газовый хроматограф «Хроматек-Кристалл 5000» с детектором по теплопроводности.

Установлено, что время насыщения сорбента метаном составляет не более 20 мин, поэтому продолжительность опытов принята равной 30 мин. Опыты по адсорбции проводили при трех температурах – 20, 30, 35 °С – и постоянном

давлении 2 МПа. После каждого опыта проводили десорбцию адсорбента при температуре 200 °С и атмосферном давлении с постоянной подачей азота в адсорбер в течение 4 ч. Анализ газа десорбции не проводился.

Результаты и их обсуждение

Морденит относится к классу высококремнистых цеолитов с составом элементарной ячейки $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ с типичным мольным соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 5$. Кристаллический каркас морденита состоит из вторичных структурных единиц, которыми является пятичленное кремнекислородное кольцо с присоединенным тетраэдром. Цеолитные поры в кристаллическом каркасе морденита ограничены 12-членными



эллиптическими кольцами размером $6,5 \times 7 \text{ \AA}$ и 8-членными кольцами размером $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$. Эти микropы ориентированы вдоль оси c параллельно друг другу и связаны каналами (латеральными карманами), размер которых ограничен 8-членным кольцом. В связи с тем что латеральные карманы практически недоступны для реагирующих молекул, пористую структуру морденита принято считать одномерной.

Изучение полученного образца методом РФА показало, что выбранные условия синтеза обеспечивают высокую селективность кристаллизации. Как следует из дифрактограммы, представленной

на рис. 2, набор дифракционных максимумов соответствует кристаллической структуре морденита, который присутствует в продукте в качестве единственной кристаллической фазы.

По данным СЭМ (рис. 3), синтезированный образец морденита характеризовался формированием агрегатов первичных игольчатых кристаллов длиной $6\text{--}9 \text{ мкм}$ и толщиной $0,2\text{--}0,3 \text{ мкм}$. Первичные игольчатые кристаллы были ориентированы вдоль оси c , что является типичным для морденитов. Длина и толщина первичного игольчатого кристалла в агрегатах варьировались в пределах $\pm 25\%$.

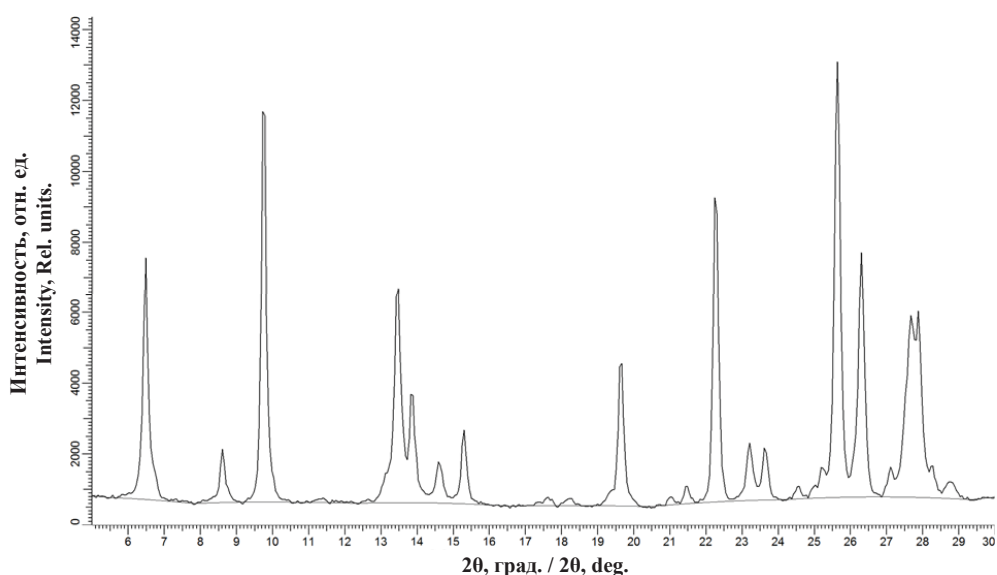


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного образца морденита
Fig. 2. XRD pattern of the synthesized mordenite sample

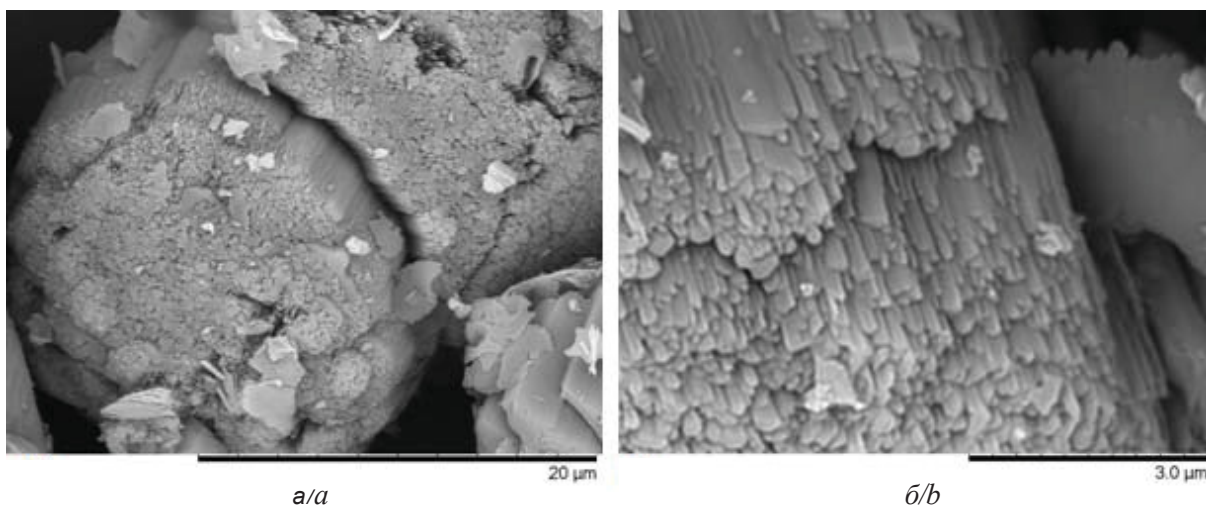


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ синтезированного морденита при разном увеличении: $a - \times 5000$, $b - \times 20000$
Fig. 3. SEM images of synthesized mordenite magnified by 5,000 (a) and 20,000 (b) times



Исследованию адсорбции на мордените предшествовала стадия ионного обмена, необходимая для разблокировки пористой структуры посредством удаления ионов натрия из структуры образца. По данным РФЛ, мольное отношение Na/Al в NH_4 -форме морденита соответствовало значениям 0.015–0.025, что указывало на глубо-

кое декатионирование образца. Мольное соотношение Si/Al в аммонийной форме синтезированного морденита составляло 5.1.

Данные по низкотемпературной адсорбции азота на H-форме синтезированного образца (табл. 2) показали высокую доступность пористой структуры морденита.

Таблица 2 / Table 2

Характеристики образца морденита Characteristics of Morденite

| | |
|--|------|
| Площадь адсорбции по БЭТ, $\text{m}^2/\text{г}$ / Specific surface area, m^2/g | 447 |
| Суммарный объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$ / Pore volume, $\text{cm}^3/\text{г}$ | 0.2 |
| Объем микропор, $\text{cm}^3/\text{г}$ / Micropore volume, $\text{cm}^3/\text{г}$ | 0.2 |
| Средний диаметр пор, адсорбция, нм / Adsorption average pore diameter, nm | 14.7 |
| Средний диаметр пор, десорбция, нм / Desorption average pore diameter, nm | 13.2 |

Использование синтезированного морденита для проверки адекватности разработанной математической модели адсорбера показало практически полную воспроизводимость ад-

сорбционного эксперимента методами моделирования. Результаты расчета модели представлены на рис. 4, кривые 1–3. Точки 4–6 – экспериментальные.

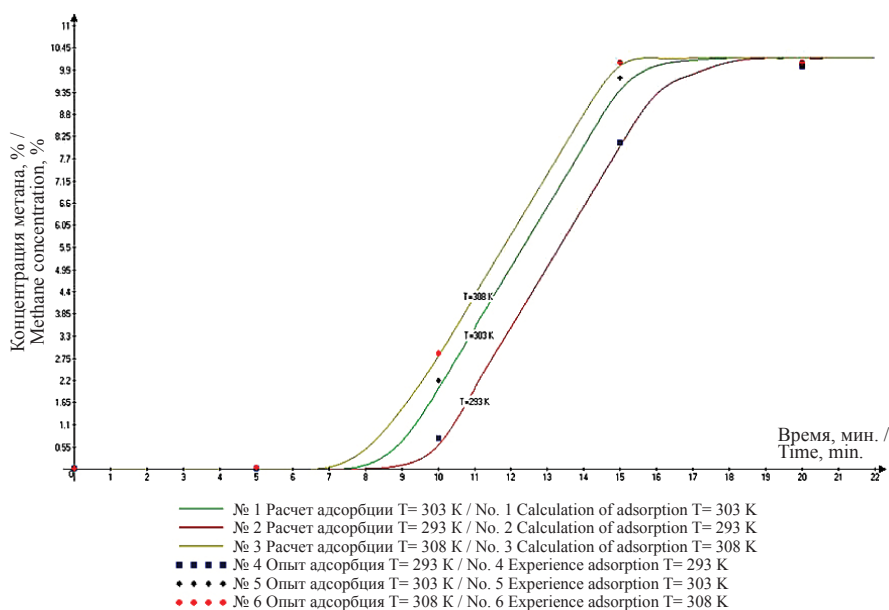


Рис. 4. Результаты эксперимента и расчета математической модели
Fig. 4. Experimental results and the results of mathematical model calculation

Разработанная модель адсорбера позволяет рассчитывать как непрерывные, так и периодические процессы на разных типах слоев адсорбента и внутренние параметры процесса, такие как степень заполнения слоя, скорость движения фронта адсорбции, концентрация компонентов в слое адсорбента, температура слоев адсорбента. Для обеспечения сходимости решения уравнения и оптимальной производительности вычислений величина шага итерации установлена равной 5,

но может изменяться в процессе настройки модели для обеспечения необходимой точности расчета модели в диапазоне давления до 50 МПа и температурах до 300 °С.

Таким образом, синтезированный морденит может успешно применяться в качестве адсорбента в процессах сепарации водородсодержащего газа при давлении 2 МПа. Увеличение давления с обычных 0,3 МПа позволяет расширить временной интервал стадии адсорбции до 7 мин



в зависимости от температуры процесса вместо 1–2 мин при применении синтетических цеолитов NaX, CaX, MgX [11]. Результаты адсорбции, полученные с помощью разработанной нами математической модели, хорошо коррелируют с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать применение данной модели для проектирования новых адсорбционных процессов, оптимизировать существующие и подбирать алгоритмы управления ими. Также математическая модель позволяет исходя из свойств адсорбента и геометрии адсорбера подбирать оптимальный тип адсорбента для каждого конкретного случая адсорбционного процесса.

Список литературы

1. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. N.Y.: CRC Press, 2003. 1204 p. DOI: 10.1201/9780203911167
2. Кривоносов А. А., Агафонов С. А., Мучкаев В. Ю., Колодкин А. А., Никифоров И. А. Применение программных средств универсального тренажерного комплекса для повышения эффективности обучения персонала химических и нефтехимических производств // Безопасность труда в промышленности. 2020. Вып. 2. С. 86–92. DOI: 24000/0409-2961-2020-3-86-92
3. Никифоров И. А., Кривоносов А. А. Моделирование осушки природного газа при давлениях 20–25 МПа алюмогелем и цеолитом NaA 4A // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 166–169. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-166-169
4. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto mordenite at high pressures // Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. Vol. 158. P. 1065–1072. DOI:10.1016/S0167-2991(05)80449-5
5. Jafari T. B., Jafari Z. B. A new study on asphaltene adsorption in porous media // Petroleum & Coal. 2014. Vol. 56. P. 459–466.
6. Peng D. Y., Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. Vol. 15. P. 59–64.
7. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // Chemical Engineering Science. 1972. Vol. 27. P. 1197–1203.
8. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M., Ortega L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 48. P. 223–228. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.027
9. Bari H. A. A., Mohammed A. H. A. K., Shua'ab A. K. M., Yunus R. M. B. Equilibrium Adsorption of Hydrogen and Methane on 5A Molecular Sieve // American Journal of Engineering and Applied Sciences. 2008. Vol. 1. P. 157–160. DOI: 10.3844/ajeassp.2008.157.160
10. Choi S., Drese J. H., Jones C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources // Chem. Sus Chem. 2009. Vol. 2. P. 796–854. DOI:10.1002/cssc.200900036
11. Brea P., Delgado J. A., Águeda V. I., Gutiérrez P., Uguina M. A. Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 286. P. 187–198. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021

Образец для цитирования:

Никифоров И. А., Кривоносов А. А., Никифоров А. И., Чесноков Е. А. Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 308–314. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>

Application of Mathematical Model of Adsorber for the Development and Optimization of Adsorption Modes

I. A. Nikiforov, A. A. Krivonosov, A. I. Nikiforov, E. A. Chesnokov

Igor A. Nikiforov, <https://orcid.org/0000-0003-2856-1021>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, galtek@mail.ru

Andrey A. Krivonosov, <https://orcid.org/0000-0002-3667-7297>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, k2an@mail.ru

Alexander I. Nikiforov, <https://orcid.org/0000-0001-9797-5530>, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskiye gory St., Moscow 119991, Russia, alexandernikiforov@mail.ru

Evgenij A. Chesnokov, <https://orcid.org/0000-0001-7234-4302>, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskiye Gory St., Moscow 119991, Russia, evgeniches@mail.ru

A mathematical model of the adsorber was developed using the Toth equation. Microporous mordenite was synthesized to confirm model validation. The structure and characteristics of the obtained sorbent were confirmed by SEM, N₂ adsorption, XRD and XRF methods. Adsorption of the hydrogen-methane mixture on H-form of synthesized mordenite was carried out at the pressure of 2 MPa and the temperature range of 20–35 °C. Based on the mathematical model of the adsorber, the possibility of developing a process for separating a mixture of hydrogen and methane at high pressure was shown.

Keywords: adsorption, mordenite, gas separation, mathematical modelling.

Received: 07.04.2019 / Accepted: 13.05.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)



Reference

1. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York, CRC Press, 2003. 1204 p. DOI: 10.1201/9780203911167
2. Krivonosov A. A., Agafonov S. A., Muchkaev V. Yu., Kolokin A. A., Nikiforov I. A. Application of the Universal Training Complex Software for Increasing Training Efficiency for the Personnel of Chemical and Petrochemical Plants. *Occupational Safety in Industry*, 2020, iss. 3, pp. 86–92 (in Russian). DOI: 10.24000/0409-2961-2020-3-86-92
3. Nikiforov I. A., Krivonosov A. A. Modelling of Drying Process of Natural Gas at a Pressure of 20–25 MPa through Aluminogel and NaA 4A Zeolite. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 166–169 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-166-169
4. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez. J. M. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto mordenite at high pressures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, vol. 158, pp. 1065–1072. DOI:10.1016/S0167-2991(05)80449-5
5. Jafari T. B., Jafari Z. B. A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum & Coal*, 2014, vol. 56, pp. 459–466.
6. Peng D. Y., Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, vol. 15, pp. 59–64.
7. Giorgio Soave. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 1972, vol. 27, pp. 1197–1203.
8. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M., Ortega L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 48, pp. 223–228. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.027
9. Bari H. A. A., Mohammed A. H. A. K., Shua'ab A. K. M., Yunus R. M. B. Equilibrium Adsorption of Hydrogen and Methane on 5A Molecular Sieve. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, vol. 1, pp. 157–160. DOI: 10.3844/ajeassp.2008.157.160
10. Choi S., Drese J. H., Jones C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus Chem.*, 2009, vol. 2, pp. 796–854. DOI:10.1002/cssc.200900036
11. Brea P., Delgado J. A., Águeda V. I., Gutiérrez P., Uguina M. A. Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 286, pp. 187–198. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021

Cite this article as:

Nikiforov I. A., Krivonosov A. A., Nikiforov A. I., Chesnokov E. A. Application of Mathematical Model of Adsorber for the Development and Optimization of Adsorption Modes. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 308–314 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>



БИОЛОГИЯ

УДК 581.6:601

Гормональная регуляция морфогенеза в культуре зрелых зародышей партеногенетической линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y)

Б. М. Х. Хумуд, О. И. Юдакова

Хумуд Бутхайна Мохаммед Хумуд, аспирант кафедры генетики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, bobogold18@gmail.com

Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, заведующий кафедрой генетики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yudakovaoi@info.sgu.ru

В статье представлены результаты поиска оптимального гормонального состава питательной среды для индукции прямого органогенеза в культуре зрелых зародышей гомозиготной линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y). В качестве первичного экспланта использовали зрелые зародыши, выделенные из зерновок. Для индукции прямого органогенеза было протестировано 11 вариантов сред MS без гормонов (контроль) и с добавлением фитогормонов в разной концентрации и сочетаниях. Присутствие в среде БАП в качестве единственного регулятора роста или в сочетании с другими гормонами (кинетином, ИУК и НУК) обеспечивало мультипликацию побегов. Наибольшее количество пазушных побегов на экспланте (в среднем 7,07) развивалось на среде, дополненной 2,0 мг/л БАП. Однако культивирование на этой среде более трех месяцев приводило к развитию большого количества микропобегов, которые было трудно отделить друг от друга и которые плохо приживались при переносе на свежую питательную среду. В некоторых случаях также наблюдался флоральный гомогенез. Для удлинения пазушных побегов через 2 месяца эксплант переносили на среду с пониженным содержанием БАП (0,2 мг/л). Таким образом, у линии АТТМ (bm, wx, y) в культуре зрелых зародышей эффективная мультипликация побегов посредством прямого органогенеза достигается культивированием экспланта на среде MS с 2,0 мг/л БАП в течение 2 месяцев с последующим субкультивированием на среде MS с 0,2 мг/л БАП.

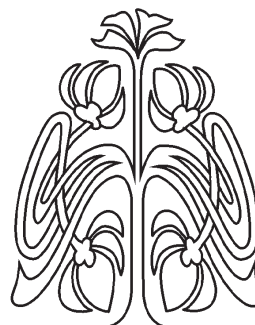
Ключевые слова: клональное микроразмножение, культивирование *in vitro*, культура зрелых зародышей, прямой органогенез, кукуруза, *Zea mays*.

Поступила в редакцию: 10.12.2019 / Принята: 26.12.2019 / Опубликовано: 31.08.2020

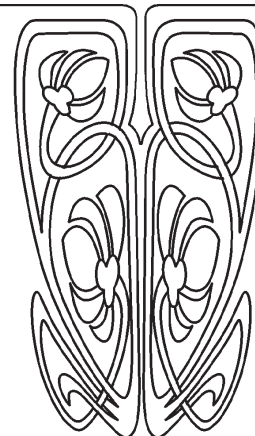
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-315-323>

Культивирование клеток, тканей и органов растений *in vitro* является важным этапом многих современных методов селекции, таких как генетическая инженерия, получение гаплоидов *in vitro*, соматическая гибридизация и др. Использование данных методов в селекции кукурузы ограничивают сложности получения у нее растений-регенерантов. К настоящему времени выявлено небольшое количество генотипов кукурузы, которые характеризуются высокой регенерационной способностью [1–4]. Наиболее эффективным первичным эксплантом для развития морфогенных каллусов и ре-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





генерации растений *in vitro* у кукурузы являются незрелые зиготические зародыши длиной 1–1,5 мм, выделенные из завязей в период от 12 до 18 сут после опыления [3, 5–16]. Выделение таких зародышей – сложная и трудоемкая процедура, ограниченная сезоном и сроками цветения растения, что заставляет исследователей искать альтернативные экспланты. В этом отношении ряд преимуществ имеют интактные зерновки или выделенные из них зрелые зародыши. Они доступны в течение всего года независимо от сезона вегетации, процедура вычленения зародышей из семян намного легче по сравнению с выделением незрелых зародышей из завязей.

С использованием в качестве первичных эксплантов зрелых зародышей и нодальных сегментов проростков у кукурузы были успешно регенерированы растения посредством непрямого соматического эмбриогенеза [17–20]. Однако в некоторых случаях, например при клонировании уникальных генотипов, предпочтительнее получать регенеранты посредством прямого эмбриогенеза или прямого органогенеза, так как эти пути морфогенеза исключают этап образования каллуса и тем самым снижают риск соматической изменчивости.

Направление морфогенеза в культуре *in vitro* зависит от целого ряда факторов: возраста растений-доноров, их физиологического состояния и условий выращивания, типа экспланта, состава питательной среды и др. [21]. Особенно важную роль в этом процессе играют фитогормоны.

Целью данного исследования был подбор оптимального гормонального состава питательной среды для индукции прямого органогенеза в культуре зрелых зародышей гомозиготной линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y), предрасположенной к наследуемому партеногенезу. У растений этой линии регулярно в потомстве развиваются матроклинные гаплоиды. Линия представляет интерес как модельный объект для изучения партеногенеза, как исходный материал для создания на ее основе форм с диплоидным апомиксисом, а также как источник гаплоидов – ценного материала для селекции. Клональное микроразмножение может послужить основой для создания коллекции *in vitro* уникальных партеногенетических диплоидных и гаплоидных форм кукурузы, для проведения генно-инженерных работ, клеточной селекции и др.

В последние годы параллельно с нашими исследованиями [22, 23] было выполнено еще несколько работ по индукции прямого органогенеза в культуре зрелых зародышей кукурузы [24–27]. Для мультипликации побегов в каче-

стве индукторов морфогенеза использовали 6-бензиламинопури (БАП), один [24] или в сочетании с другими фитогормонами: индолил-3-уксусной кислотой (ИУК) и гиббереллиновой кислотой (ГКЗ) [25], тидиазуроном, ИУК и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой (2,4-Д) [26], α -нафтилуксусной кислотой (НУК) [27]. Однако разработанные для определенного генотипа протоколы регенерации растений могут оказаться неэффективными для других сортов и линий. Большая зависимость культуры *in vitro* от генотипа растений делает невозможным создание одной универсальной технологии. Нередко для разных подвидов, сортов и линий требуется поиск оптимального только для них состава питательных сред и условий культивирования.

Материалы и методы

Материалом для исследования послужила линия кукурузы АТТМ (bm, wx, y), выведенная на кафедре генетики Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского [28, 29].

В качестве первичного экспланта использовали зрелые зародыши. Зерновки замачивали в дистиллированной воде на 24 ч. Удаляли семенную кожуру в области зародыша и стерилизовали 70% этиловым спиртом и 0,1% ртутьсодержащим раствором в течение 5 мин. Отмывали тремя порциями стерильной дисциллированной воды. В условиях ламинар-бокса из зерновок вычленяли зародыши и пассировали их в чашки Петри на искусственную питательную среду.

Для инициации стерильной культуры использовали безгормональную среду Мурасиге – Скуга (MS) [30] с добавлением витаминов по прописи среды, 20 мг/л сахарозы, 7 г/л агары (Rapheas). Для собственно размножения использовали среды MS без гормонов (контроль) и MS с добавлением фитогормонов: БАП, кинетина (КИН), ИУК и НУК в разных концентрациях и сочетаниях. Всего было апробировано 11 вариантов сред (таблица).

Среды автоклавируют 20 мин при 120° С. Этапы инициации стерильной культуры проводили в чашках Петри, этапы микроразмножения – в стеклянных банках объемом 200 мл. В чашки Петри и банки добавляли по 25 мл питательной среды. Культуры выращивали в климатокамере Sanyo MLR-352 при температуре 24° С при 16-часовом фотопериоде.

Через 2 месяца культивирования определяли частоту приживаемости эксплантов как отношение количества прижившихся эксплантов



к общему количеству пассированных на среду, измеряли длину первичного (основного) побега и подсчитывали количество развившихся пазушных побегов. Длину побега измеряли от места среза до верхней точки влагалища первого листа. Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием программ Microsoft Office Excel 2010 и AGROS.

Результаты и их обсуждение

Зрелые зародыши, выделенные из зерновки, пассировали на среду MS без гормонов. Через 7 сут от начала культивирования у полученных проростков удаляли корень, а побеги переносили на среды MS разного гормонального состава.

В контроле на безгормональной среде MS приживаемость эксплантов была крайне низкой (в среднем 19,2%). Через 2 месяца культивирования у прижившихся проростков развивался только основной побег длиной в среднем $29,7 \pm 1,5$ мм с нормальными листьями и придаточными корнями.

Для индукции прямого органогенеза необходимо было добиться несвойственного для кукурузы развития пазушных вегетативных побегов. Для этого требовалось не только снять апикальное доминирование, но и исключить образование у проростков корней, которые, как известно, препятствуют мультипликации побегов.

На средах, которые были дополнены фитогормонами, приживаемость эксплантов варьировала от 77,4 до 100% (см. таблицу). Присутствие

Показатели роста и развития проростков кукурузы на средах для размножения разного гормонального состава через 2 месяца культивирования
Growth and development indicators of maize seedlings on the media for the propagation with different hormonal composition after 2 months of cultivation

| Фитогормоны, мг/л Phytohormones, mg/l | Приживаемость эксплантов, % / Explant survival rate, % | Длина основного побега, мм / The length of the pri- mary shoot, mm | Количество развившихся пазушных побегов, шт. / The number of developed axillary shoots, pcs | Спонтанный ризогенез (+ да, – нет) / Spontaneous rhizogenesis (+ yes, – no) |
|---|---|---|--|--|
| Без гормонов (контроль)/Hormone- free (control) | 19,20 a | 29,67g | 0,00 a | + |
| КИН 0,5 KIN 0,5 | 86,87 bc | 21,73 f | 0,00 a | + |
| КИН 2,0 KIN 2,0 | 93,33 bc | 17,87 e | 0,00 a | + |
| БАП 0,5 + КИН 0,5 BAP 0,5 + KIN 0,5 | 100,00 c | 8,6 cd | 1,19 d | – |
| БАП 2,0 + КИН 2,0 BAP 2,0 + KIN 2,0 | 100,00 c | 4,77 ab | 1,90 d | – |
| БАП 2,0 + НУК 0,02 BAP 2,0 + NAA 0,02 | 95,24 bc | 6,90 bc | 1,37 d | – |
| БАП 2,0 + НУК 0,2 BAP 2,0 + NAA 0,2 | 95,24 bc | 10,13 d | 1,33 d | + |
| БАП 2,0 + ИУК 0,02 BAP 2,0 + IAA 0,02 | 77,40 b | 5,00 ab | 1,13 bcd | – |
| БАП 2,0 + ИУК 0,2 BAP 2,0 + IAA 0,2 | 100,00 c | 6,40 b | 1,17 cd | – |
| БАП 0,5 BAP 0,5 | 91,67 bc | 4,83 ab | 1,57 d | – |
| БАП 2,0 BAP 2,0 | 91,17 bc | 3,50 a | 7,07e | – |
| F | 7,62* | 6,08* | 17,30* | |

Примечание. В каждом варианте изучены три повторности по 15 эксплантов. Данные, обозначенные разными буквами в одном столбце, достоверно различаются друг от друга при $p \leq 0,05$ по результатам однофакторного дисперсионного анализа (one-way ANOVA, Duncan's Multiple Range Test); * $p \leq 0,05$.

Note. In each variant, three replicates of 15 explants were studied. The data indicated by different letters in one column reliably differ from each other at $p \leq 0.05$ according to the results of one-way analysis of variance (one-way ANOVA, Duncan's Multiple Range Test); * $p \leq 0,05$.



в среде кинетина в концентрации 0,5 мг/л замедляло рост побегов по сравнению с контролем. Их длина через 2 месяца культивирования достигала в среднем 21,7 мм. В остальном развитие эксплантов не отличалось от контроля: в базальной части формировались придаточные корни, пазушные побеги отсутствовали (рис. 1, а). Увеличение в среде концентрации кинетина до 2,0 мг/л в еще большей степени угнетало рост экспланта, но, тем не менее, не препятствова-

ло образованию корней и не способствовало мультипликации побегов (см. таблицу, рис. 1, б).

Совершенно иные особенности морфогенеза наблюдались при добавлении в среду 0,5 мг/л кинетина и 0,5 мг/л БАП. Сочетание этих гормонов снимало апикальное доминирование у экспланта, приводило к развитию пазушных побегов и исключало ризогенез. Через 2 месяца культивирования длина побега в среднем составляла 8,6 мм. В его базальной части, как правило, в зоне

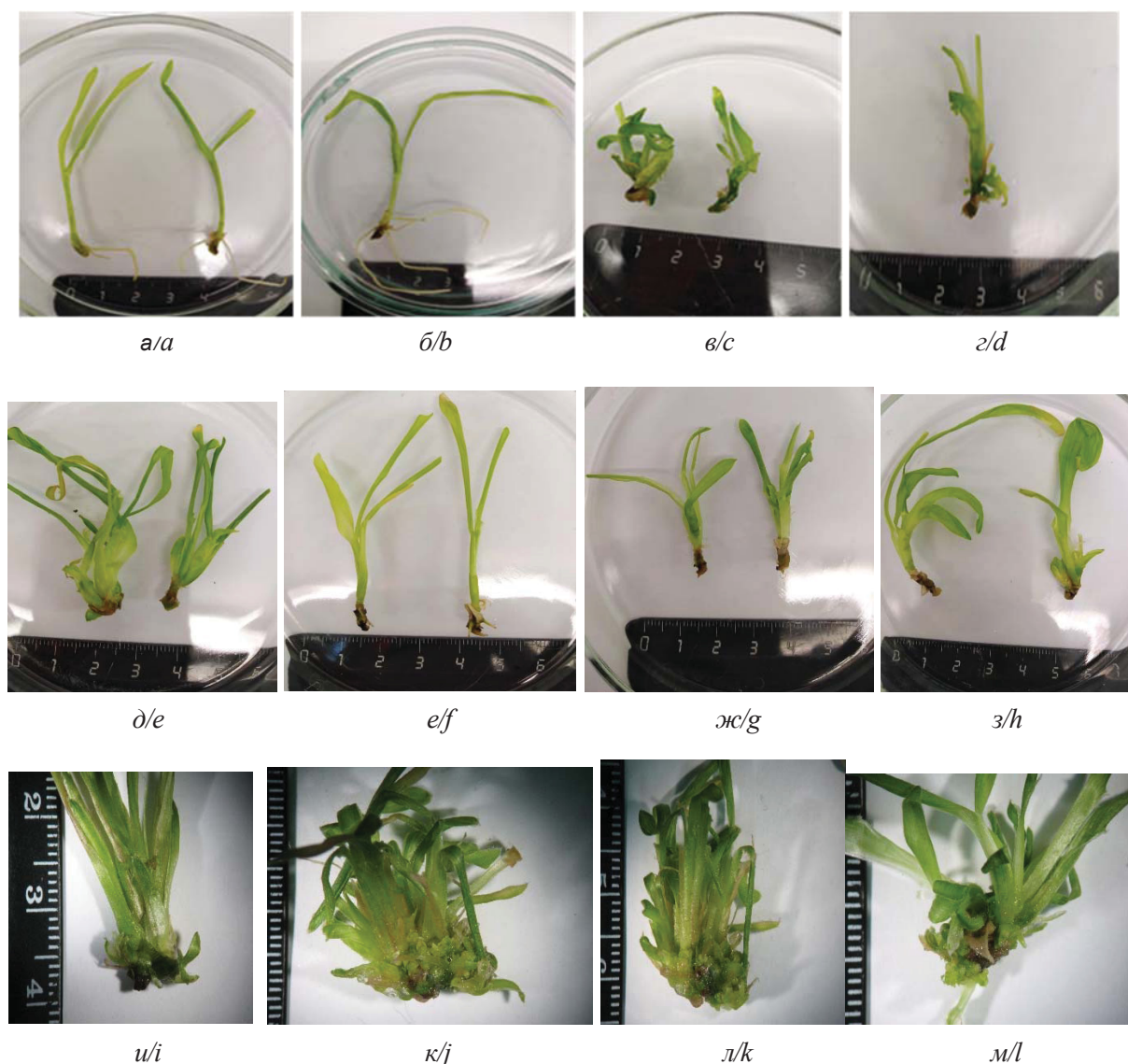


Рис. 1. Проростки кукурузы линии АТТМ (bm, wx, y) после 2 (а–к) и 4 (л, м) месяцев культивирования на среде MS с разным содержанием фитогормонов, мг/л: а – КИН 0,5; б – КИН 2,0; в – БАП 0,5 + КИН 0,5; г – БАП 2,0 + КИН 2,0; д – БАП 2,0 + НУК 0,02; е – БАП 2,0 + НУК 0,2; ж – БАП 2,0 + ИУК 0,02; з – БАП 2,0 + ИУК 0,2; и – БАП 0,5; к–м – БАП 2,0

Fig. 1. The maize line АТТМ (bm, wx, y) seedlings after 2 (a–j) and 4 (k, l) months of cultivation on MS medium supplemented phytohormones, mg/l: a – KIN 0,5; b – KIN 2,0; c – BAP 0,5 + KIN 0,5; d – BAP 2,0 + KIN 2,0; e – BAP 2,0 + NAA 0,02; f – BAP 2,0 + NAA 0,2; g – BAP 2,0 + IAA 0,02; h – BAP 2,0 + IAA 0,2; i – BAP 0,5; j–l – BAP 2,0



узла, ближайшего к месту среза, развивались 1–2 коротких пазушных побега. Однако у проростков наблюдались морфозы: искривление побегов, расширение и деформация листовых пластинок (см. рис. 1, в). Повышение концентрации обоих гормонов в среде до 2 мг/л еще значительно замедляло рост первичного побега (средняя длина 4,7 мм), но не увеличивало количества развивающихся пазушных побегов (см. таблицу). Морфозы также сохранялись (см. рис. 1, з).

Сходные результаты были получены при сочетании в среде БАП с ауксинами НУК и ИУК. Статистически значимое уменьшение длины первичного побега по сравнению с контролем свидетельствовало о снятии апикального доминирования под действием данных гормонов (см. таблицу). Активизация интеркалярных меристем, так же как в вариантах с БАП и кинетином, приводила к развитию 1–2 пазушных побегов (см. рис. 1, д–з). Вместе с тем на средах с БАП и ауксинами у проростков практически отсутствовали морфозы, которые были характерны для эксплантов, развившихся на средах с БАП и кинетином. Исключение составил вариант культивирования на среде с 2,0 мг/л БАП и 0,2 мг/л НУК. При таком сочетании гормонов проростки желтели и в базальной части у некоторых из них развивались небольшие придаточные корни (см. рис. 1, е).

Образования максимального количества пазушных побегов удалось добиться лишь на среде, в которой в качестве индуктора морфогенеза присутствовал только БАП в концентрации 2,0 мг/л. Если на всех апробированных средах с гормонами включая среду с 0,5 мг/л БАП на первичном побеге через 2 месяца культивирования развивались только 1–2 коротких пазушных побега (см. рис. 1, и), то на среде с 2,0 мг/л БАП их количество увеличивалось до 7–10 (см. таблицу, рис. 1, к). Этот вариант среды как наиболее эффективный был выбран нами для разработки на его основе технологии клонального микроразмножения линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y).

Несмотря на то что на среде с 2,0 мг/л БАП развивалось максимальное количество пазушных побегов (см. таблицу), для длительного культивирования она оказалась непригодной. Если время культивирования на ней превышало три месяца, эксплант превращался в пучок многочисленных укороченных микропобегов (см. рис. 1, л, м), которые было сложно отделить друг от друга и которые затем плохо приживались при переносе на новую среду того же состава. Кроме того, у некоторых эксплантов вместо вегетативных почек начинали закладываться генеративные (рис. 2, а,

б), из которых затем развивались недоразвитые женские соцветия (початки) (см. рис. 2, в–д). Для исключения таких нежелательных явлений через 2 месяца культивирования экспланты пассировали на среду с пониженным содержанием БАП (0,2 мг/л). Это приводило к удлинению пазушных побегов и не индуцировало флоральный гомогенез.

Заключение

В отношении гормональной регуляции морфогенеза еще в 1957 г. F. Skoog и С. О. Miller [31] была сформулирована гипотеза гормонального баланса, известная сегодня как «правило Скуга – Миллера». Согласно данному правилу образование стеблей, корней или недифференцированный рост каллуса можно получить, изменяя относительное содержание в среде фитогормонов. Сбалансированное соотношение ауксинов и цитокининов вызывает образование каллуса, превышение уровня цитокининов над ауксинами, способствует развитию вегетативных почек, а высокое содержание в среде ауксинов – развитию корней.

Цитокинины способствуют снятию апикального доминирования и развитию почек, именно поэтому для индукции прямого органогенеза в качестве регуляторов роста используют гормоны этого типа. Проведенное нами исследование выявило разный эффект от присутствия в питательной среде кинетина и БАП. Кинетин замедлял апикальный рост побега, но не индуцировал развитие интеркалярных меристем, тогда как присутствие в среде БАП как единственного регулятора роста или в сочетании с другими гормонами приводило к развитию пазушных побегов. Наибольшее количество таких побегов было получено на среде, дополненной 2,0 мг/л БАП. Дополнительные к БАП гормоны снижали его эффективность, причем не только ауксины ИУК и НУК, но и кинетин. Если на среде с 2,0 мг/л БАП у эксплантов развивалось в среднем 7,07 пазушного побега, то в сочетании с другими гормонами при такой же концентрации БАП развивалось только 1,1–1,9 пазушного побега.

Следует отметить, что у других линий кукурузы при аналогичных концентрациях гормонов наблюдали сходные с полученными нами показатели мультипликации побегов. Так, в экспериментах, проведенных R. Mushke et al. [24], добавление в среду MS только БАП в концентрации 8,80 μ M вызывало в среднем развитие 12,0 \pm 1,15 пазушного побега. O. J. Olawuyi et al. [27] сочетали в среде MS БАП и НУК в концентрациях 3,0 и 0,3 мг/л соответственно. Максимальное количество пазушных

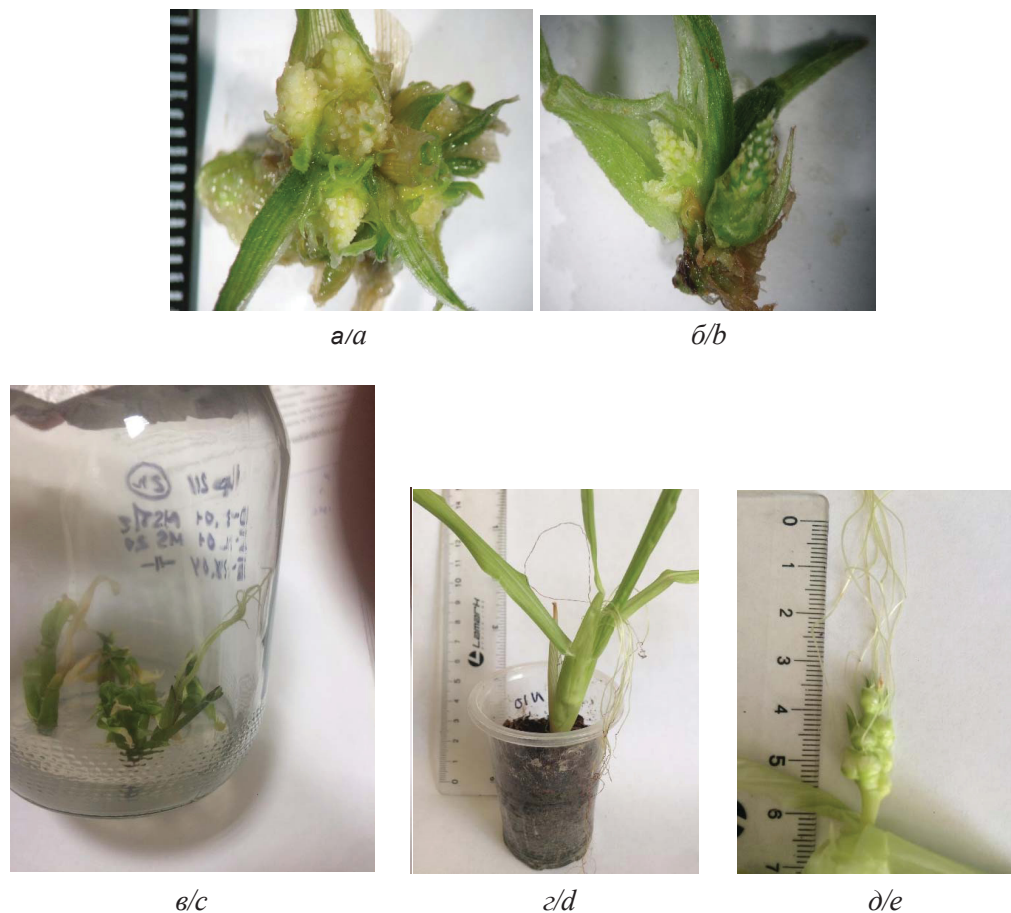


Рис. 2. Флоральный гомогенез в культуре зрелых зародышей кукурузы: а, б – развившиеся на экспланте микропочатки (листья удалены); в – эксплант с развивающимся початком после 4 месяцев культивирования на среде MS, дополненной 2,0 мг/л БАП (видны рыльца (st), выходящие из кроющих листьев микропочатка); г – регенерант с микропочатком через 6 месяцев от начала культивирования; д – початок, с которого удалили кроющие листья

Fig. 2. Floral homogenesis in a culture of mature maize embryos: a, b – microear developed on the explant (leaves removed); c – explant with ear after 4 months of cultivation on MS medium supplemented with 2.0 mg/l BAP (stigmas (st) emerging from the covering leaves of the microear are visible); d – regenerant with a ear after 6 months of cultivation; e – ear, from which removed the covering leaves

побегов у культивируемых ими линий составило лишь 1,7. Сходство результатов, полученных на разных генотипах кукурузы, скорее всего, обусловлено спецификой первичного экспланта. Регенерация растений из апексов побегов менее зависима от генотипа по сравнению с другими типами эксплантов [25].

Анализ литературных и полученных нами данных свидетельствует о том, что зрелые зародыши являются перспективным эксплантом, а БАП – наиболее эффективным регулятором роста для индукции прямого органогенеза в культуре *in vitro* кукурузы.

У линии АТТМ (bm, wx, y) в культуре зрелых зародышей эффективная мультипликация побегов посредством прямого органогенеза достигает-

ся культивированием экспланта на среде MS с 2,0 мг/л БАП в течение 2 месяцев с последующим субкультивированием на среде MS с 0,2 мг/л БАП.

Список литературы

1. Armstrong C., Green C. E. Establishment and maintenance of friable, embryogenic maize callus and involvement of L-proline // *Planta*. 1985. Vol. 164, № 2. P. 207–214. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00396083>
2. Armstrong C. L. Regeneration of plants from somatic cells cultures: applications for *in vitro* genetic manipulation // *The Maize* / eds. M. Freeling, V. Walbot. N.Y. : Springer Verlag, 1994. P. 663–671.
3. Aguado-Santacruz G. A., Garcia-Moya E., Aguilar-Acuna J. L., Moreno-Gómez B., Solis-Moya E., Preciado-Ortiz E. R., Jimenez-Bremont J. F., Rascon-Cruz Q.



- In vitro* plant regeneration from quality protein maize // *In Vitro Cellular and Developmental Biology Plant*. 2007. Vol. 43. P. 215–224. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11627-007-9042-9>
4. Altpeter F., Springer N. M., Bartley L. E., Blechl A. E., Brutnell T. P., Citovsky V., Conrad L. J., Gelvin S. B., Jackson D. P., Kausch A. P., Lemaux P. G., Medford J. I., Orozco-Cardenas M. L., Tricoli D. M., Van Eck J., Voytas D. F., Walbot V., Wang K., Zhang Z. J., Stewart C. N. Advancing crop transformation in the era of genome editing // *Plant Cell*. 2016. Vol. 28. P. 1510–1520.
 5. Green C. E., Phillips H. L. Plant regeneration from tissues cultures of maize // *Crop Science*. 1975. Vol. 15, № 5. P. 417–421.
 6. Duncan D. R., Williams M. E., Zehr B. E., Widholm J. M. The production of callus capable of plant regeneration from immature embryos of numerous *Zea mays* genotypes // *Planta*. 1985. Vol. 165. P. 322–332. <https://doi.org/10.1007/BF00392228>
 7. Furini A., Jewell D. C. Somatic embryogenesis and plant regeneration from immature and mature embryos of tropical and subtropical *Zea mays* L. genotypes // *Maydica*. 1994. Vol. 39. P. 155–164. DOI: 10.2225/vol15-issue1-fulltext-7
 8. Bohorova N. E., Luna B., Brito R. M., Huerta L. D., Hoisington D. A. Regeneration potential of tropical, subtropical, mid altitude and highland maize inbred // *Maydica*. 1995. Vol. 40. P. 275–281.
 9. Carvalho C. H. S., Bohorova N., Bordallo P. N., Abreu L. L., Valicente F. H., Bressan W., Paiva E. Type II callus production and plant regeneration in tropical maize genotypes // *Plant Cell Reports*. 1997. Vol. 17, № 1. P. 73–76. <https://doi.org/10.1007/s002990050355>
 10. Huang X. Q., Wei Z. M. High-frequency plant regeneration through callus initiation from mature embryos of maize (*Zea mays* L.) // *Plant Cell Rep*. 2004. № 22. P. 793–800.
 11. Anh N. T. M. *In vitro* culture of maize (*Zea mays* L.) inbred line SM5-4 // Abstract of thesis presented to the Senate of University Putra Malaysia in fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science. Putra, 2005. P. 1–8.
 12. Vasil I. K. Tissue cultures of maize // *Maydica*. 2005. Vol. 50. P. 361–365.
 13. Rakshit S., Rashid Z., Sekhar J. C., Fatma T., Dass S. Callus induction and whole plant regeneration in elite Indian maize (*Zea mays* L.) inbreds // *Plant Cell Tiss Organ Cult*. 2010. Vol. 100, № 1. P. 31–37.
 14. Petrillo C. P., Carneiro N. P., Purcino A. A. C., Carvalho C. H. S., Alves J. D., Carneiro A. A. Optimization of particle bombardment parameters for the genetic transformation of Brazilian maize inbred lines // *Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF*. 2008. Vol. 43, № 3. P. 371–378. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2008000300012>
 15. Guruprasad M., Sridevi T., Vijayakumar G., Kumar M. S. Plant regeneration through callus initiation from mature and immature embryos of maize (*Zea mays* L.) // *Indian J. Agr. Res*. 2016. Vol. 50, № 2. P. 135–138. DOI: 10.18805/ijare.v0i0F.8435
 16. De Vasconcelos M. J. V., Antunes M. S., De Oliveira M. F., Lopes M. A., Figueiredo J. E. F. Callus induction and plant regeneration from immature embryos culture of tropical maize // *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*. 2018. Vol. 17, № 3. P. 359–368.
 17. Sawahel W. A., Ali A. M. Callus induction and maintenance of *Zea mays* kernels // *Biotechnology Letters*. 1994. Vol. 16, № 4. P. 397–400.
 18. Monalisha R., Chakraborty M., Banerjee M., Prasad K., Shree B., Tudu V. K. Response of different genotypes on *in vitro* regeneration of maize (*Zea mays* L.) // *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2018. Vol. 1. P. 2422–2424.
 19. Sidorov V., Gilbertson L., Aday P., Duncan D. Agrobacterium-mediated transformation of seedling-derived maize callus // *Plant Cell Reproduction*. 2006. Vol. 25. P. 320–328. DOI: 10.1007/s00299-005-0058-5
 20. Gudlavalleti P. K., Pagidaju S., Muppala S., Kodandarami R. M., Puligandla S. K. Coleoptilar node – a season-independent explant source for *in vitro* culture in maize (*Zea mays* L.) // *Journal of Applied Biology and Biotechnology*. 2018. Vol. 6, № 3. P. 20–28.
 21. Кунах В. А. Геномная изменчивость соматических клеток растений. 3. Каллусообразование *in vitro* // *Биополимеры и клетка*. 1997. Т. 13, № 5. С. 362–371.
 22. Хумуд Б. М. Х., Анапасова Н. В., Юдакова О. И. Введение в культуру *in vitro* партеногенетических линий кукурузы // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 320–324. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-320-324
 23. Хумуд Б. М. Х., Юдакова О. И. Индукция прямого органогенеза в культуре зрелых зародышей кукурузы // *Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 289–294. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-289-294>
 24. Mushke R., Yarra R., Bulle M. Efficient *in vitro* direct shoot organogenesis from seedling derived split node explants of maize (*Zea mays* L.) // *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*. 2016. Vol. 14. P. 49–53.
 25. Ahmad M. Z., Hussain I., Ahmed S., Roomi S. Direct *in vitro* multiple shoot regeneration in maize (*Zea mays*) inbred lines // *J. Innov. Bio-Res*. 2017. Vol. 1, № 1. P. 24–29.
 26. Ovchinnikova V. N., Sotchenko V. S., Sotchenko Y. V., Varlamova N. V., Rodionova M. A., Kharchenko P. N. Susceptibility of maize mesocotyl culture to agrobacterium transformation and its *in vitro* regeneration // *Appl. Biochem. Microbiol*. 2018. Vol. 54, № 8. P. 808–815.
 27. Olawuyi O. J., Dalamu O., Olowe O. M. *In vitro* regeneration and proliferation of maize (*Zea mays* L.) genotypes through direct organogenesis // *Journal of Natural Sciences Research*. 2019. Vol. 9, № 6. P. 65–73. DOI: 10.7176/JNSR
 28. Гуторова О. В., Анапасова Н. В., Юдакова О. И. Создание генетически маркированных линий кукурузы с наследуемым и индуцированным типами партеногенеза // *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2016. Т. 18, № 2-2. С. 341–344.



29. Анапосова Н. В., Гуторова О. В., Юдакова О. И., Смолькина Ю. В. Особенности строения и развития женских генеративных структур у линий кукурузы с наследуемым и индуцированным типами партеногенеза // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2017. Т. 19, № 2-2. С. 216–219
30. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures // *Physiol. Plant.* 1962. Vol. 15. P. 473–497.
31. Skoog, F., Miller C. O. Chemical regulation of growth and organ formation in plant tissue cultures *in vitro* // *Symp. Soc. Exp. Biol.* 1957. Vol. 11. P. 118–131.

Образец для цитирования:

Хумуд Б. М. Х., Юдакова О. И. Гормональная регуляция морфогенеза в культуре зрелых зародышей партеногенетической линии кукурузы АТТМ (bm, wx, y) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 315–323. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-315-323>

Hormonal Regulation of Morphogenesis in the Culture of Mature Embryo in the Maize Parthenogenetic Line АТТМ (bm, wx, y)

В. М. Н. Humood, О. И. Yudakova

Buthaina H. M. Humood, <https://orcid.org/0000-0001-9509-8562>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, bobogold18@gmail.com

Olga I. Yudakova, <https://orcid.org/0000-0003-1391-6803>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, yudakovaio@info.sgu.ru

The article presents the results of the search for the optimal hormonal composition of the nutrient medium for the induction of direct organogenesis in the culture of mature embryos of the maize homozygous line АТТМ (bm, wx, y). The mature embryos isolated from kernels were used as the primary explant. The 11 media variants were tested for induction of direct organogenesis: MS without hormones (control) and with phytohormones in different concentrations and combinations. The presence of BAP in the medium as a single growth regulator or in combination with other hormones ensured shoot multiplication. The largest number of axillary shoots on the explant (on average 7,07) developed on a medium with 2,0 mg/l BAP. However, long-term cultivation on this medium led to the development of many microshoots that were difficult to separate from each other and which did not survive after being transferred on a fresh nutrient medium. In some cases, floral hemogenesis was also observed. In order to exclude these phenomena the explants were transferred onto a medium with a low concentration of BAP (0,2 mg/l) after two months of cultivation. Thus, in the АТТМ (bm, wx, y) line effective shoot multiplication by direct organogenesis is achieved by explant cultivation on MS medium with 2,0 mg/l BAP for 2 months with followed subcultivation on MS medium with 0,2 mg/l BAP.

Keywords: clonal micropropagation, *in vitro* cultivation, mature embryo culture, direct organogenesis, maize, *Zea mays*.

Received: 10.12.2019 / Accepted: 26.12.20 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Reference

1. Armstrong C., Green C. E. Establishment and maintenance of friable, embryogenic maize callus and involvement of L-proline. *Planta*, 1985, vol. 164, no. 2, pp. 207–214. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00396083>

2. Armstrong C. L. Regeneration of plants from somatic cells cultures: applications for *in vitro* genetic manipulation. In: M. Freeling, V. Walbot, eds. *The Maize*. New York, SpringerVerlag, 1994, pp. 663–671.
3. Aguado-Santacruz G. A., Garcia-Moya E., Aguilar-Acuna J. L., Moreno-Gómez B., Solis-Moya E., Preciado-Ortiz E. R., Jimenez-Bremont J. F., Rascon-Cruz Q. *In vitro* plant regeneration from quality protein maize. *In Vitro Cellular and Developmental Biology Plant.*, 2007, vol. 43, pp. 215–224. <https://doi.org/10.1007/s11627-007-9042-9>
4. Altpeter F., Springer N. M., Bartley L. E., Blechl A. E., Brutnell T. P., Citovsky V., Conrad L. J., Gelvin S. B., Jackson D. P., Kausch A. P., Lemaux P. G., Medford J. I., Orozco-Cardenas M. L., Tricoli D. M., Van Eck J., Voytas D. F., Walbot V., Wang K., Zhang Z. J., Stewart C. N. Advancing crop transformation in the era of genome editing. *Plant Cell*, 2016, vol. 28, pp. 1510–1520. DOI: 10.1105/the.16.00196
5. Green C. E., Phillips H. L. Plant regeneration from tissues cultures of maize. *Crop Science*, 1975, vol. 15, no. 5, pp. 417–421.
6. Duncan D. R., Williams M. E., Zehr B. E., Widholm J. M. The production of callus capable of plant regeneration from immature embryos of numerous *Zea mays* genotypes. *Planta*, 1985, vol. 165, pp. 322–332. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00392228>
7. Furini A., Jewell D. C. Somatic embryogenesis a nd plant regeneration from immature and mature embryos of tropical and subtropical *Zea mays* L. genotypes. *Maydica*, 1994, vol. 39, pp. 155–164. DOI: 10.2225/vol15-issue1-fulltext-7
8. Bohorova N. E., Luna B., Brito R. M., Huerta L. D., Hoisington D. A. Regeneration potential of tropical, subtropical, mid altitude and highland maize inbred. *Maydica*, 1995, vol. 40, pp. 275–281.
9. Carvalho C. H. S., Bohorova N., Bordallo P. N., Abreu L. L., Valicente F. H., Bressan W., Paiva E. Type II callus production and plant regeneration in tropical maize genotypes. *Plant Cell Reports*, 1997, vol. 17, no. 1, pp. 73–76. <https://doi.org/10.1007/s002990050355>
10. Huang X. Q., Wei Z. M. High-frequency plant regeneration through callus initiation from mature embryos of maize (*Zea mays* L.). *Plant Cell Rep.*, 2004, no. 22, pp. 793–800.



11. Anh N. T. M. *In vitro* culture of maize (*Zea mays* L.) inbred line SMS-4. In: *Abstract of thesis presented to the Senate of University Putra Malaysia in fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science*. Putra, 2005, pp. 1–8.
12. Vasil I. K. Tissue cultures of maize. *Maydica*, 2005, vol. 50, pp. 361–365.
13. Rakshit S., Rashid Z., Sekhar J. C., Fatma T., Dass S. Callus induction and whole plant regeneration in elite Indian maize (*Zea mays* L.) inbreds. *Plant Cell Tiss Organ Cult.*, 2010, vol. 100, no. 1, pp. 31–37.
14. Petrillo C. P., Carneiro N. P., Purcino A. A. C., Carvalho C. H. S., Alves J. D., Carneiro A. A. Optimization of particle bombardment parameters for the genetic transformation of Brazilian maize inbred lines. *Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF*, 2008, vol. 43, no. 3, pp. 371–378. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2008000300012>
15. Guruprasad M., Sridevi T., Vijayakumar G., Kumar M. S. Plant regeneration through callus initiation from mature and immature embryos of maize (*Zea mays* L.). *Indian J. Agr. Res.*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 135–138. DOI: 10.18805 / ijare.v0iOF.8435
16. De Vasconcelos M. J. V., Antunes M. S., Oliveira De M. F., Lopes M. A., Figueiredo J. E. F. Callus induction and plant regeneration from immature embryos culture of tropical maize. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 2018, vol. 17, no. 3, pp. 359–368.
17. Sawahel W. A., Ali A. M. Callus induction and maintenance of *Zea mays* kernels. *Biotechnology Letters*, 1994, vol. 16, no. 4, pp. 397–400.
18. Monalisha R., Chakraborty M., Banerjee M., Prasad K., Shree B., Tudu V. K. Response of different genotypes on *in vitro* regeneration of maize (*Zea mays* L.). *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2018, vol. 1, pp. 2422–2424.
19. Sidorov V., Gilbertson L., Aday P., Duncan D. Agrobacterium-mediated transformation of seedling-derived maize callus. *Plant Cell Reproduction*, 2006, vol. 25, pp. 320–328. DOI: 10.1007 / s00299-005-0058-5
20. Gudlavalleti P. K., Pagidoju S., Muppala S., Kodandarami R. M., Puligandla S. K. Coleoptilar node – a season-independent explant source for *in vitro* culture in maize (*Zea mays* L.). *Journal of Applied Biology and Biotechnology*, 2018, vol. 6, no. 3, pp. 20–28.
21. Kunakh V. A. Genomic variability of somatic plant cells. 3. Callus formation *in vitro*. *Biopolymers and Cell*, 1997, iss. 13, no. 5, pp. 362–371 (in Russian).
22. Humood B. M. H., Apanasova N. V., Yudakova O. I. Introduction of parthenogenetic lines of maize into *in vitro* culture. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 320–324 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-320-324
23. Humood B. M. H., Yudakova O. I. Induction of direct organogenesis in the culture of mature maize embryos. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, iss. 19, no. 3, pp. 289–294 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-289-294>
24. Mushke R., Yarra R., Bulle M. Efficient *in vitro* direct shoot organogenesis from seedling derived split node explants of maize (*Zea mays* L.). *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 2016, vol. 14, pp. 49–53. DOI: 10.1016/ j.jgeb.2016.03.001
25. Ahmad M. Z., Hussain I., Ahmed S., Roomi S. Direct *in vitro* multiple shoot regeneration in maize (*Zea mays*) inbred lines. *J. Innov. Bio-Res.*, 2017, vol. 1, no. 1, pp. 24–29.
26. Ovchinnikova V. N., Sotchenko V. S., Sotchenko Y. V., Varlamova N. V., Rodionova M. A., Kharchenko P. N. Susceptibility of maize mesocotyl culture to agrobacterium transformation and its *in vitro* regeneration. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2018, vol. 54, no. 8, pp. 808–815.
27. Olawuyi O. J., Dalamu O., Olowe O. M. *In vitro* regeneration and proliferation of maize (*Zea mays* L.) genotypes through direct organogenesis. *Journal of Natural Sciences Research*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 65–73. DOI: 10.7176 / JNSR
28. Gutorova O. V., Apanasova N. V., Yudakova O. I. Creation of genetically labeled maize lines with inherited and induced types of parthenogenesis. *Izvestia of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences*, 2016, iss. 18, no. 2–2, p. 341–344 (in Russian).
29. Apanasova N. V., Gutorova O. V., Yudakova O. I., Smolkina Yu. V. Features of the structure and development of female generative structures in maize lines with inherited and induced types of parthenogenesis. *Izvestia of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences*, 2017, iss. 19, no. 2–2, pp. 216–219 (in Russian).
30. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures. *Physiol. Plant*, 1962, vol. 15, pp. 473–497.
31. Skoog, F., Miller C. O. Chemical regulation of growth and organ formation in plant tissue cultures *in vitro*. *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 1957, vol. 11, pp. 118–131.

Cite this article as:

Humood B. M. H., Yudakova O. I. Hormonal Regulation of Morphogenesis in the Culture of Mature Embryo in the Maize Parthenogenetic Line ATTM (bm, wx, y). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 315–323 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-315-323>



УДК 577.344.3.579.61.666.1.056

Новые гипс-титановые композиты для антимикробного фотокаталитического воздействия на *Staphylococcus aureus*

Е. С. Тучина, М. В. Корченова, А. В. Светлакова, К. Кордас, В. В. Тучин

Тучина Елена Святославна, кандидат биологических наук, доцент, кафедра биохимии, биофизики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kliany@rambler.ru

Корченова Мария Владимировна, магистр, кафедра биохимии, биофизики, биологический факультет, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, masha.korchenova@mail.ru

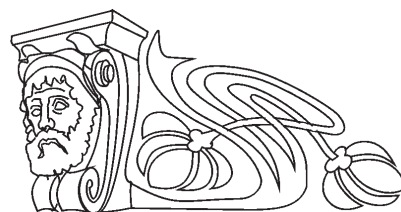
Светлакова Анна Владимировна, студент, кафедра биохимии, биофизики, биологический факультет, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, anna5vetlakova@yandex.ru

Кордас Криштиану, профессор лаборатории микроэлектроники и физики материалов и оптоэлектроники и технических измерений, университет Оулу, Финляндия, lary@ee.oulu.fi

Тучин Валерий Викторович, член-корреспондент РАН, профессор, кафедра оптики и биофотоники, физический факультет, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского; Национальный исследовательский Томский государственный университет; Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, tuchinvv@mail.ru

В последнее десятилетие были созданы новые композитные фотокаталитические материалы с широким спектром применения. Антимикробные покрытия на основе фотокаталитических материалов являются экологически чистыми и эффективными для применения в здравоохранении, пищевой промышленности, на предприятиях и объектах сферы услуг. Данное исследование посвящено изучению антибактериальной активности гипс-титановых нанокомпозитов. Были проверены иммобилизованные в гипсе нанопроволоки диоксида титана, легированные палладием и допированные азотом и водородом при освещении светодиодными источниками в УФ и фиолетовой части спектра (365, 385, 405 нм). Было показано, что материалы с повышенным содержанием гипса и легированные палладием проявляют наибольшую антибактериальную активность (до 90–98% гибели микробной популяции) за счет оптимального поглощения света на выбранных длинах волн и его рассеяния в гипсе. При использовании композитов в сочетании с разным освещением показано, что наиболее эффективным является комплексное действие образца G-Ti-Pd-7, содержащего 10 масс.% нанопроволок TiO_2 , прошедших допирование азотом и легирование палладием.

Ключевые слова: фотокаталитическое воздействие, нанопокрyтия, наночастицы, нанокомпозиты, гипс, TiO_2 , УФ и фиолетовый свет, микроорганизмы, метициллин-чувствительный *Staphylococcus aureus* (MSSA), метициллин-устойчивый *Staphylococcus aureus* (MRSA).



Поступила в редакцию: 24.04.2020 / Принята: 20.05.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-324-331>

Введение

В настоящее время резистентность бактерий к антибиотикам является огромной проблемой современной медицины. Каждый год разрабатываются новые препараты для антимикробной терапии, у возбудителей госпитальных инфекций развилась устойчивость уже ко многим из существующих видов антибактериальных препаратов [1–3]. Совершенно очевидно, что требуются новые способы борьбы с патогенами, в том числе при создании и оборудовании медицинских учреждений, объектов образования, предприятий по производству пищевой продукции и т. п. Одним из таких способов является фотокаталитическая антимикробная терапия. Метод основан на способности фотокатализаторов генерировать активные радикалы (гидроксид-ион и активные формы кислорода (АФК)), которые негативно воздействуют на микроорганизмы [4]. Метод является экологически чистым и безопасным для человека [5].

Распространение бактерий особенно опасно в сферах здравоохранения, пищевой промышленности, поэтому создание самоочищающихся поверхностей на основе гипса имеет важное значение [6, 7]. Гипс обладает собственной фотокаталитической активностью, обусловленной наличием свободных орбиталей, обеспечивающих возникновение пары «электрон – дырка», обладающих высокой химической активностью. Углубленное изучение поверхностей с фотокаталитической активностью началось в последние несколько лет [8–14]. Дополнение гипса неорганическими полупроводниковыми материалами (Au , Fe_2O_3 , CuO , TiO_2) является эффективным способом борьбы с патогенами в общественных местах [13, 14]. На основе гипса, дополненного наночастицами из полупроводниковых материалов, создаются покрасочные и отделочные материалы.



Гипс-титановые композиты являются перспективным наноматериалами и используются не только для покрытия поверхностей, но и для добавления в протезы, зубные пломбы, текстильные материалы [13–17].

В данном исследовании представлены гипс-титановые композиты, допированные азотом, водородом и легированные палладием [16, 17], активность которых проверена на двух штаммах *Staphylococcus aureus* – метициллин-чувствительном (MSSA) и метициллин-устойчивом (MRSA). Усиление антимикробных свойств новых композитных материалов достигалось с использованием светодиодов УФ и фиолетовой части спектра.

Материалы и методы

Объектами исследования служили два бактериальных штамма – метициллин-чувствительный и метициллин-устойчивый *Staphylococcus aureus* (ГИСК им. Л. А. Тарасевич, Москва, Россия).

Культуры выращивали на универсальной плотной питательной среде (ГРМ-агар, Оболенск) при 37° С. Для проведения экспериментов использовали 24-часовые культуры.

В качестве источников излучения использовали светодиодные источники УФ и фиолетовой части спектра (табл. 1).

Нанопроволоки диоксида титана были получены гидротермальным методом из диоксида титана в форме анатаза [12]. Допированные азотом частицы (G-Ti-N-3, 7) были синтезированы путем отжига волокон диоксида титана при 600° С в течение 4 ч в 2% NH₃.

Легирование палладием (G-Ti-Pd-5, 7) осуществлялось путем мокрой пропитки из Pd-ацетилацетоната (Sigma-Aldrich; 99,9% раствор). Все образцы были кальцинированы, часть образцов – окислена-восстановлена (G-Ti-Pd-5, 7) в смеси 15% H₂/Ar (AGA, Linde) в течение 4 ч при 500°С (табл. 2).

Таблица 1 / Tabel 1

Светодиодные источники излучения, использованные в работе
LED sources of radiation used in the work

| Максимум испускания, нм / Emission maximum, nm | Плотность мощности, мВт/см ² / Power density, mW/cm ² |
|--|---|
| 365 | 8 |
| 385 | 17 |
| 405 | 70 |

Таблица 2 / Tabel 2

Характеристики новых гипс-титановых нанокompозитов
Characteristics of new gypsum-titanium nanocomposites

| Обозначение / Abbreviation | Количество, г / Amount, g | | Наличие / Presence | | Процесс окисления – восстановления / Oxidation – reduction process |
|----------------------------|---------------------------|---------------|--------------------|----------------------|--|
| | TiO ₂ | Гипс / Gypsum | Азот / Nitrogen | Палладий / Palladium | |
| G-Ti-1 | 0,5 | 1,5 | | | |
| G-Ti-N-3 | 0,2 | 0,5 | + | | |
| G-Ti-Pd-5 | 0,5 | 1,5 | | + | + |
| G-Ti-Pd-7 | 0,5 | 1,5 | + | + | + |
| G | 10 | 0 | | | |

Гипсовые композиты были приготовлены смешением коммерчески доступного обожженного гипса (Argdex A828) с дистиллированной водой и нанопроволоками. Полученные композиты были помещены в лунки коммерческого 24-луночного полистирольного планшета.

При проведении экспериментов по антимикробному действию гипс-титановых композитов бактериальную суспензию (10⁹ мл/мл) объемом 1 мл наносили на поверхность образцов

в лунках планшета, оставляли в темноте на 1 ч (контроль). Аналогичным образом помещенную в лунки суспензию облучали светом с выбранной длиной волны в течение 5, 10, 15 и 30 мин. После воздействия бактериальную суспензию доводили до концентрации ~ 10³ мк/мл, наносили на поверхность питательной среды и распределяли стерильным шпателем.

Учет результатов осуществлялся путем подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ) через



24–48 ч после инкубации при 37° С. В качестве контроля принимали значения колониеобразующей способности для бактерий, не подвергавшихся облучению светом и не контактировавших с нанокompозитами. Каждый эксперимент проводился в десяти повторностях.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы (НЧ) диоксида титана (анатаз) имеют край полосы поглощения в УФ-части спектра на длине волны 367 нм. Расширение спектра поглощения в сторону видимой области возможно благодаря легированию диоксида титана разными металлами, допированию во-

дородом, азотом и т. д., что, в свою очередь, дает большие возможности в использовании НЧ [16]. Как показано в работе [17], наночастицы диоксида титана, допированные азотом и легированные палладием, дают смещение в сторону видимого спектра, что оправдывает выбор трех длин волн излучения для проведения эксперимента.

Показано, что излучение всех трех типов светодиодных источников (365, 385, 405 нм) оказывает незначительное действие на жизнеспособность исследуемых штаммов. Снижение числа КОЕ после 30 мин облучения отмечено не более чем на 39% (рис. 1–3).

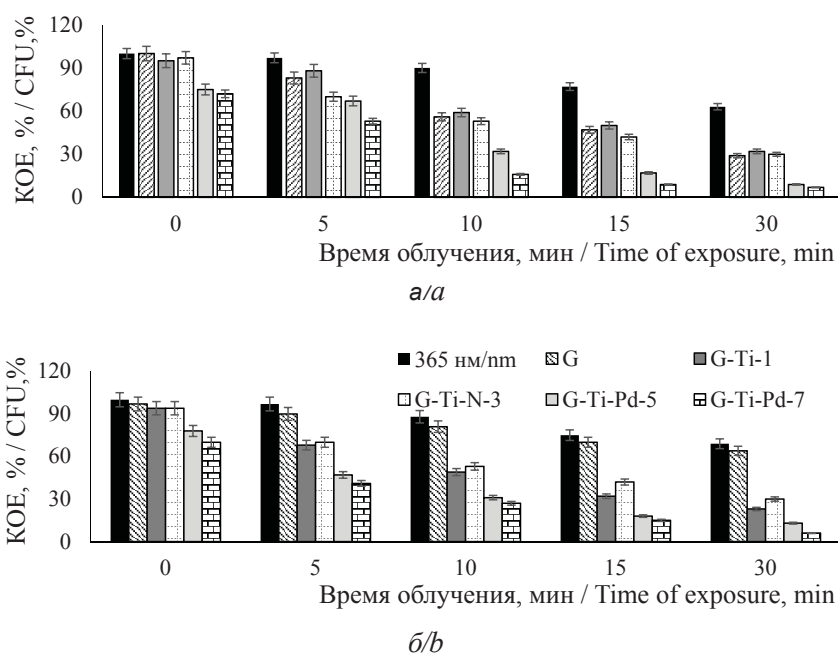


Рис. 1. Влияние УФ светодиодного излучения (365 нм, 8 мВт/см²) на выживаемость стафилококков: а – MSSA, б – MRSA
Fig. 1. Effect of UV LED light (365 nm, 8 mW/cm²) on staphylococci: a – MSSA, b – MRSA

Токсическое действие чистого гипса в сочетании с излучением было выражено более ярко. Свет с длиной волны 365 нм после 30 мин воздействия на бактериальные клетки, инкубированные с чистым гипсом, вызывал гибель 71% популяции MSSA (рис. 1, а), в то время как длины волн 385 нм и 405 нм приводили к снижению числа КОЕ данного штамма на 42 и 39% соответственно.

Для метициллин-резистентного штамма показана обратная зависимость: наибольшее сокращение КОЕ было отмечено после облучения светом с длиной волны 405 нм в присутствии гипса и составило 86% (рис. 3, б), тогда как свет

на длинах волн 365 нм и 385 нм вызывал гибель 36 и 47% клеток соответственно (рис. 1, б, 2, б).

Добавление титановых проволок к гипсу в соотношении 1 : 3 усиливало антибактериальный эффект нанокompозитов при действии всех трех длин волн. Для MSSA это усиление происходило в среднем на 7%, для MRSA – на 15%. Допирование наночастиц NH₃ влечет за собой еще одну ступень повышения их фотокаталитической активности, которая, однако, не превышает в среднем 10% для обоих исследованных штаммов.

Легированные палладием нанопроволоки в составе нанокompозитов обладали темновой

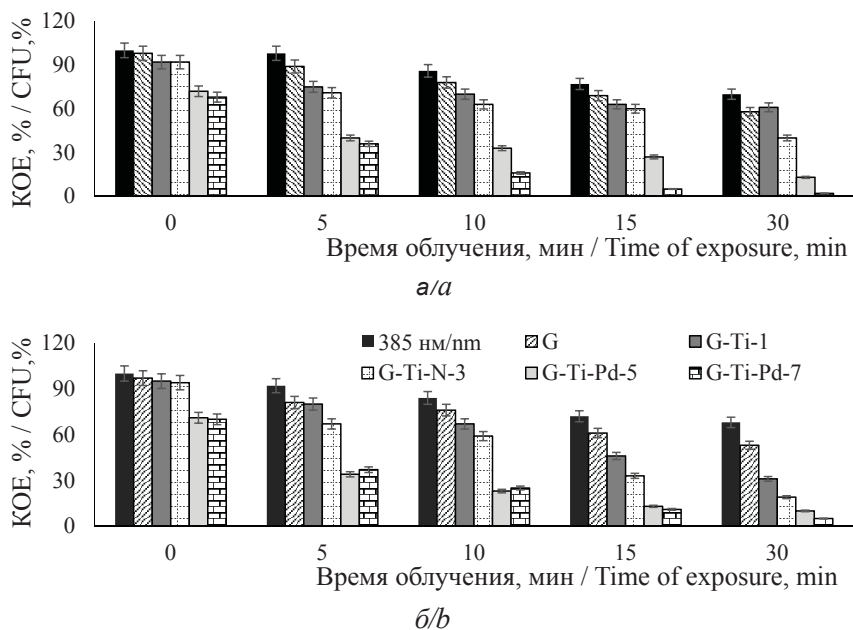


Рис. 2. Влияние УФ светодиодного излучения (385 нм, 17 мВт/см²) на выживаемость стафилококков: а – MSSA; б – MRSA

Fig. 2. Effect of LED light (385 nm, 8 mW/cm²) on staphylococci: a – MSSA; b – MRSA

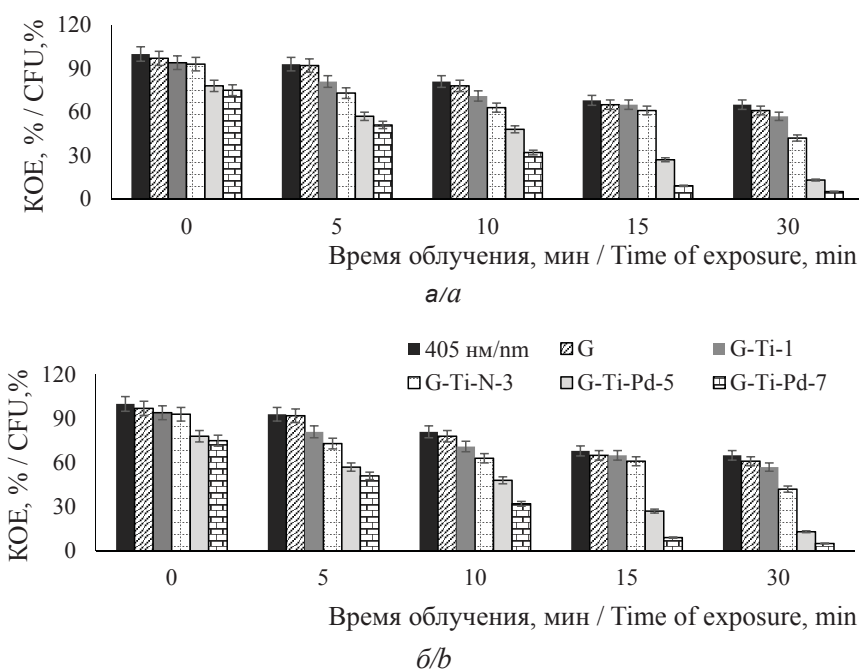


Рис. 3. Влияние фиолетового светодиодного излучения (405 нм, 70 мВт/см²) на выживаемость стафилококков: а – MSSA; б – MRSA

Fig. 3. Effect of LED light (405 nm, 70 mW/cm²) on staphylococci: a – MSSA; b – MRSA

токсичностью в небольших пределах (до 25% гибели бактериальных клеток) и существенно усиливали антимикробную активность образцов при облучении светом. При этом наиболее эффективными оказались вариант G-Ti-Pd-7 и длина

волны источника излучения 385 нм – для MSSA сокращение КОЕ составило 98% (рис. 2, а), для MRSA сокращение КОЕ составило 95% (рис. 2, б).

Эффективность фотокаталитического воздействия можно оценить как % подавления патогенна,



поделенный на плотность мощности источника света. Максимальное значение данного показателя отмечено для сочетания 365 нм и G-Ti-Pd-7 и для MSSA равно 12,1, а для MRSA – 11,8. Аналогичным образом проявило себя это сочетание и случае с длиной волны 385 нм (значения 5,7 и

5,5 для MSSA и MRSA соответственно). Интерес представляет то, что для метициллин-устойчивого штамма при облучении фиолетовым светом видимого спектра (405 нм) данный показатель составлял 1,3 и не зависел от типа исследуемых композитов (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Эффективность подавления клеток *S. aureus* [%/(мВт/см²)] различными источниками излучения (табл. 1) для исследуемых фотокатализаторов
Efficiency of suppression of *S. aureus* cells [% / (mW / cm²)] by various radiation sources (table 1) for the studied photocatalysts

| Обозначение / Abbreviation | Средняя длина волны, нм / Mean wavelength, nm | | | | | |
|-------------------------------|---|-------------|------------|------------|------------|------------|
| | 365 | | 385 | | 405 | |
| | MSSA | MRSA | MSSA | MRSA | MSSA | MRSA |
| G-Ti-1 | 8,8 | 9,6 | 2,3 | 4,1 | 0,6 | 1,3 |
| G-Ti-N-3 | 7,1 | 9,1 | 3,5 | 4,8 | 0,8 | 1,3 |
| G-Ti-Pd-5 | 11,4 | 10,9 | 5,1 | 5,2 | 1,2 | 1,3 |
| G-Ti-Pd-7 | 12,1 | 11,8 | 5,7 | 5,5 | 1,3 | 1,3 |
| G | 8,5 | 4,5 | 2,5 | 2,8 | 0,5 | 1,2 |

Показано, что штамм MSSA оказался более чувствительным к воздействию фиолетового света, тогда как MRSA проявил большую чувствительность к УФ-излучению. Оба штамма микроорганизмов проявили выраженную чувствительность к образцам с повышенным содержанием гипса.

Это можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, гипс также имеет собственную каталитическую активность [6, 7]. Во-вторых, наночастицы диоксида титана, находящиеся в гипсе, увеличивают свою реакционную способность за счет диффузии света при его сильном рассеянии в гипсе. Легирование диоксида титана азотом и палладием изменяет характер спектра поглощения, увеличивает поглощение света на используемых длинах волн и, следовательно, усиливает бактериостатическое действие материала.

Гипс-титановые нанокompозиты являются перспективным антибактериальным материалом. При использовании композитов в сочетании с разным освещением показано, что наиболее эффективным является комплексное действие образца G-Ti-Pd-7, содержащего 10 масс.% нанопроволок TiO₂, света с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 8 мВт/см². Антибактериальное воздействие нанокompозитов зависит от плотности мощности (дозы облучения) и фотокаталитической активности материалов, а также рассеяния света в гипсе и содержания порфиринов и каротиноидов в клетках бактерий,

которые могут усиливать бактерицидное действие света (порфирины) или, наоборот, частично маскировать его действие на линиях поглощения тех же порфиринов и каротиноидов.

Следует также отметить, что биологические ткани оказываются более прозрачными на длинах волн 365 и 385 нм, чем на 405 нм, и прозрачность на длинах волн 365 и 385 нм можно увеличить в десятки раз при использовании оптических просветляющих агентов типа глицерина [18, 19]. Это открывает возможность антимикробной УФ-фототерапии слизистых оболочек человека.

Благодарности

Авторы выражают признательность сотрудникам лабораторий микроэлектроники и физики материалов и оптоэлектроники и технических измерений Университета Оулу (Оулу, Финляндия) за предоставленные образцы гипс-титановых нанокompозитов; сотруднику кафедры оптики и биофотоники СГУ им. Н. Г. Чернышевского (Саратов, Россия) Л. Е. Долотову за помощь при проведении измерений и настройке оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А18-118042790042-4) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология. Основы технологии» (подпрограмма «Нанобиотехнология»).



Список литературы

1. Решедько Г. Л., Рябкова Е. Л., Кречикова О. И., Сухорукова М. В., Шевченко О. В., Эйдельштейн М. В., Козлов Р. С. Резистентность к антибиотикам грамотрицательных возбудителей нозокомиальных инфекций в ОРИТ многопрофильных стационаров России // *Болезни и возбудители*. 2008. Т. 10, № 2. С. 96–112.
2. Thompson K. A., Bennett A. M., Walker J. T., Hosp J. Aerosol survival of *Staphylococcus epidermidis* // *Journal of Hospital Infection*. 2011. Vol. 78, № 3. P. 216–220.
3. Martin J. K., Sheehan J. K., Bratton B. P., Moore G. M., Mateus A., Li S. H.-J., Kim H., Rabinowitz J. D., Typas A., Savitski M. M., Wilson M. Z., Gitai Z. A Dual-Mechanism Antibiotic Kills Gram-Negative Bacteria and Avoids Drug Resistance // *The Cell*. 2020. Vol. 5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.05.005>
4. Lipovsky A., Nitzan Y., Friedmann H., Lubart R. Sensitivity of *Staphylococcus aureus* Strains to Broadband Visible Light // *Photochem. Photobiol.* 2009. Vol. 85, № 1. P. 255–260.
5. Szczawinski J., Tomaszewski H., Jackowska-Tracz A., Szczawińska M. E. Survival of *Staphylococcus aureus* exposed to UV radiation on the surface of ceramic tiles coated with TiO₂ // *Polish Journal of Veterinary Sciences*. 2011. Vol. 14, № 1. P. 41–46.
6. Subhi H., Reza F., Husein A., Nurul A. A. Cytotoxicity of gypsum-based biomaterial for direct pulp capping using stem cells from human exfoliated deciduous teeth // *J. Conserv Dent*. 2018. Vol. 21, № 1. P. 21–25.
7. Нуриева Е. М., Королев Э. А., Бахтин А. И., Халлиллин М. И., Алтыкис М. Г., Рахимов Р. З., Сабанина Ю. В. Комплексные исследования физико-механических и структурных свойств минералов многофазовых гипсовых вяжущих при длительном хранении // *Минералогия техногенеза*. 2006. Т. 6, № 1. С. 333–339.
8. Фатхутдинова Л. М., Халиллин Т. О., Залялов Р. Р. Токсичность искусственных наночастиц // *Казан. мед. журн.* 2009. Т. 90, № 4. С. 578–584.
9. Абдуллин И. Ш., Канарская З. А., Хубатхузин А. А., Калашиников Д. И., Гатина Э. Б. Нанодисперсные материалы на основе оксида титана в микробиологической, медицинской и пищевой промышленности // *Вестн. Казан. техн. ун-та*. 2012. Т. 10, № 12. С. 158–165.
10. Makvandi P., Wang C.-Y., Nazarzadeh Zare E., Borzacchiello A., Niu L., Tay F. Metal-based nanomaterials in biomedical applications : Antimicrobial activity and cytotoxicity aspects // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 22. DOI: [10.1002/adfm.201910021](https://doi.org/10.1002/adfm.201910021)
11. Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches // *C. R. Chimie*. 2006. Vol. 9. P. 750–760.
12. Dastjerdi R., Montazer M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles : Focus on anti-microbial properties // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. Vol. 79, № 1. P. 5–18.
13. Гуров А. А., Позорова С. Е. Создание полифазных керамических образцов на основе наноразмерного диоксида титана // *Master's Journal*. 2016. Vol. 1. P. 36–40.
14. Тучина Е. С., Гвоздев Г. А., Кособудский И. Д., Ших В.-С., Тучин В. В. Антимикробное фотодинамическое воздействие с использованием покрытий на основе наночастиц металлов (Ag, Au) // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 322–325. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-322-325>
15. Jing Z., Wang C., Wang G., Li W., Lu D. Preparation and antibacterial activities of undoped and palladium doped titania nanoparticles // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. Vol. 56. P. 121–127.
16. Sarkar A., Shchukarev A., Leino A.-R., Kordas K., Mikkola J.-P., Petrov P. O., Tuchina E. S., Popov A. P., Darvin M. E., Meinke M., Lademann J., Tuchin V. V. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: effect of thermal annealing under various gaseous atmospheres // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. P. 1–8.
17. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Rautio A.-R., Sarkar A., Mikkola J.-P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepsky A., Kukovec A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Titania nanofibers in gypsum composites: an antibacterial and cytotoxicology study // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. Vol. 2. P. 1307–1316.
18. Carneiro I., Carvalho S., Henrique R., Oliveira L., Tuchin V. Moving tissue spectral window to the deep-ultraviolet via optical clearing // *J. Biophotonics*. 2019. Vol. 12, № 12. P. e201900181.
19. Селифонова А. А., Тучин В. В. Управление оптическими свойствами тканей десны и дентина зуба человека на лазерных линиях в диапазоне 200–800 нм // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50, № 1. С. 47–54.

Образец для цитирования:

Тучина Е. С., Корченова М. В., Светлакова А. В., Кордас К., Тучин В. В. Новые гипс-титановые композиты для антимикробного фотокаталитического воздействия на *Staphylococcus aureus* // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 324–331. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-324-331>

New Gypsum-Titanium Composites for Antimicrobial Photocatalytic Action on *Staphylococcus aureus*

E. S. Tuchina, M. V. Korchenova, A. V. Svetlakova, K. Kordas, V. V. Tuchin

Elena S. Tuchina, <https://orcid.org/0000-0003-4498-2846>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kliany@rambler.ru

Mariya V. Korchenova, <https://orcid.org/0000-0002-5398-4045>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, masha.korchenova@mail.ru



Anna V. Svetlakova, <https://orcid.org/0000-0002-2293-5849>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, anna5vetlakova@yandex.ru

Krisztian Kordas, <https://orcid.org/00000-0002-7331-1278>, Microelectronics Research Unit, University of Oulu, P.O. Box 4500, FIN-90014, Finland, lapy@ee.oulu.fi

Valery V. Tuchin, <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012; Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050; Institute of Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences, 24 Rabochaia St., Saratov 410056, Russia, tuchinvv@mail.ru

The last decade has allowed the creation of new composite photocatalytic materials with a wide range of applications. Antimicrobial coatings based on photocatalytic materials are environmentally friendly and effective for use in health care, the food industry, enterprises and service facilities. This study is devoted to the study of the antibacterial activity of gypsum-titanium nanocomposites. Titanium dioxide nanowires immobilized in gypsum, doped with palladium and supplemented with nitrogen and hydrogen, when illuminated by LED sources in the UV and violet spectral regions (365, 385, 405 nm) were tested. It was shown that materials with a high content of gypsum and doped with palladium exhibit the highest antibacterial activity (up to 90–97% of the death of the microbial population) due to better absorption of light and its diffusion. The most effective was the complex action of radiation and G-Ti-Pd-7 sample containing 10 wt.% TiO₂ nanowires that were doped with nitrogen and palladium.

Keywords: photocatalytic effects, UV and violet light, nanocoatings, nanoparticles, nanocomposites, gypsum, TiO₂, microorganisms, methicillin-sensitive *Staphylococcus aureus* (MSSA), methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA).

Received: 24.04.2020 / Accepted: 20.05.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: Authors are grateful to the staff of laboratory of microelectronics and physics of materials and laboratory of optoelectronics and technical measurements of the University of Oulu (Oulu, Finland) for the provided samples of gypsum-titanium nanocomposites; to L. E. Dolotov (Department of Optics and Biophotonics, SSU, Saratov, Russia) for helping with measurements and setting up equipment.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. AAAA-A18-118042790042-4) and the Basic Research Program of the Presidium of the Russian Academy of Sciences No. 32 “Nanostructures: physics, chemistry, biology. Technology Basics” (subprogram “Nanobiotechnology”) for supporting research.

References

1. Reshedko G. L., Ryabkova E. L., Krechikova O. I., Sukhorukova M. V., Shevchenko O. V., Eidelshstein M. V., Kozlov R. S. Antibiotic resistance of gram-negative pathogens of nosocomial infections in the ICU of multi-disciplinary hospitals in Russia. *Diseases and Pathogens*, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 96–112 (in Russian).
2. Thompson K. A., Bennett A. M., Walker J. T., Hosp J. Aerosol survival of *Staphylococcus epidermidis*. *Journal of Hospital Infection*, 2011, vol. 78, no. 3, pp. 216–220.
3. Martin J. K., Sheehan J. K., Bratton B. P., Moore G. M., Mateus A., Li Sh.-J., Kim H., Rabinowitz J. D., Typas A., Savitski M. M., Wilson M. Z., Gitai Z. A Dual-Mechanism Antibiotic Kills Gram-Negative Bacteria and Avoids Drug Resistance. *The Cell*, 2020, vol. 5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.05.005>
4. Lipovsky A., Nitzan Y., Friedmann H., Lubart R., Sensitivity of *Staphylococcus aureus* Strains to Broadband Visible Light. *Photochem. Photobiol.*, 2009, vol. 85, no. 1, pp. 255–260.
5. Szczawinski J., Tomaszewski H., Jackowska-Tracz A., Szczawińska M.E. Survival of *Staphylococcus aureus* exposed to UV radiation on the surface of ceramic tiles coated with TiO₂. *Polish Journal of Veterinary Sciences*, 2011, vol. 14, no. 1, pp. 41–46.
6. Subhi H., Reza F., Husein A., Nurul A. A. Cytotoxicity of gypsum-based biomaterial for direct pulp capping using stem cells from human exfoliated deciduous teeth. *J. Conserv Dent.*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 21–25.
7. Nurieva E. M., Korolev E. A., Bakhtin A. I., Halliullin M. I., Altykis M. G., Rakhimov R. Z., Sabanina Yu. V. Comprehensive studies of the physicochemical and structural properties of multiphase gypsum binders minerals during long-term storage. *Mineralogy of Technogenesis*, 2006, vol. 6, no. 1, pp. 333–339 (in Russian).
8. Fathutdinova L. M., Khaliullin T. O., Zalyalov R. R. Toxicity of artificial nanoparticles. *Kazan Medical Journal*, 2009, vol. 90, no. 4, pp. 578–584 (in Russian).
9. Abdullin I. Sh., Kanarskaya Z. A., Khubathuzin A. A., Kalashnikov D. I., Gatina E. B. Nanodispersed materials based on titanium oxide in the microbiological, medical and food industries. *Bulletin of Kazan Technical University*, 2012, vol. 10, no. 12, pp. 158–165 (in Russian).
10. Makvandi P., Wang C.-Y., Nazarzadeh Zare E., Borzacchiello A., Niu L., Tay F. Metal-based nanomaterials in biomedical applications: Antimicrobial activity and cytotoxicity aspects. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, no. 22. DOI: 10.1002/adfm.201910021
11. Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chimie*. 2006. vol. 9, pp. 750–760.
12. Dastjerdi R., Montazer M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, vol. 79, no. 1, pp. 5–18.
13. Gurov A. A., Pozorova S. E. Creating polyphase ceramic samples based on nanosized titanium dioxide. *Master's Journal*, 2016, vol. 1, pp. 36–40.



14. Tuchina E. S., Gvozdev G. A., Kosobudskiy I. D., Shih W.-C., Tuchin V. V. Antimicrobial Photodynamic Effects Using Coatings Based on Metal Nanoparticles (Ag, Au). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 3, pp. 322–325 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-322-325>
15. Jing Z., Wang C., Wang G., Li W., Lu D. Preparation and antibacterial activities of undoped and palladium doped titania nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010, vol. 56, pp. 121–127.
16. Sarkar A., Shchukarev A., Leino A.-R., Kordas K., Mikkola J.-P., Petrov P. O., Tuchina E. S., Popov A. P., Darvin M. E., Meinke M., Lademann J., Tuchin V. V. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: effect of thermal annealing under various gaseous atmospheres. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, pp. 1–8.
17. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Rautio A.-R., Sarkar A., Mikkola J.-P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepsky A., Kukovecz A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Titania nanofibers in gypsum composites: an antibacterial and cytotoxicology study. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, vol. 2, pp. 1307–1316.
18. Carneiro I., Carvalho S., Henrique R., Oliveira L., Tuchin V. Moving tissue spectral window to the deep-ultraviolet via optical clearing. *J. Biophotonics*, 2019, vol. 12, no. 12, pp. e201900181.
19. Selifonov A. A., Tuchin V. V. Control of the optical properties of gum and dentin tissue of a human tooth on laser lines in the range 200–800 nm. *Quantum Electronics*, 2020, vol. 50, no. 1, pp. 47–54 (in Russian).

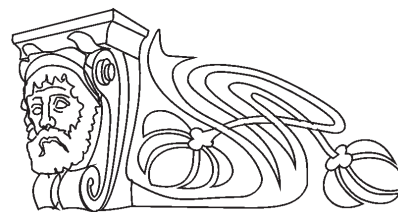
Cite this article as:

Tuchina E. S., Korchenova M. V., Svetlakova A. V., Kordas K., Tuchin V. V. New Gypsum-Titanium Composites for Antimicrobial Photocatalytic Action on *Staphylococcus aureus*. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 324–331 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-324-331>



УДК 581.4+581.581.9

Некоторые особенности биологии инвазионного вида *Conyza canadensis* (L.) Cronq. в Абхазии



Л. Г. Гергия, Э. А. Айба, Л. М. Абрамова, А. Н. Мустафина

Гергия Лолита Гурамовна, аспирант, Абхазский государственный университет, Сухум, Республика Абхазия, gergia_lolita@mail.ru

Айба Эльза Александровна, кандидат биологических наук, доцент, Абхазский государственный университет, Сухум, Республика Абхазия, elza55@list.ru

Абрамова Лариса Михайловна, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории дикорастущей флоры и интродукции травянистых растений, Южно-Уральский ботанический сад-институт УФИЦ РАН, Уфа, abramova.lm@mail.ru

Мустафина Альфия Науфалевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории дикорастущей флоры и интродукции травянистых растений, Южно-Уральский ботанический сад-институт УФИЦ РАН, Уфа, alfverta@mail.ru

Инвазия агрессивных адвентивных растений на территории Республики Абхазия существенно сказывается на потере биоразнообразия и нарушении баланса экосистем. В этой связи проведение мониторинговых наблюдений инвазионного компонента флоры является актуальной задачей. Целью работы было изучение биологических особенностей инвазионного вида *Conyza canadensis* (L.) Cronq. в условиях Абхазии. В задачи исследования входило изучение морфометрических параметров вида и их изменчивости. Работы проводились с 2016 по 2019 г. в прибрежной зоне Черного моря в 7 районах Абхазии (Гагрском, Гудаутском, Сухумском, Гулрыпшском, Очамчирском, Ткуарчалском, Галском). Измерения морфометрических параметров выполнялись на 25 растениях в каждой ценопопуляции. Для *C. canadensis* выявлен нормальный уровень вариации параметров ($Cv = 7,4-30,9\%$). Максимальные значения по отдельным параметрам отмечены в ценопопуляциях Галского района. Высокая семенная продуктивность и экологическая пластичность *C. canadensis* приводят к расширению ареала распространения на территории Абхазии, вследствие чего он становится злостным сорняком на плантациях субтропических и пропашных культур.

Ключевые слова: *Conyza canadensis* (L.) Cronq., Республика Абхазия, инвазионный вид, ценопопуляция, морфометрические параметры, мониторинг.

Поступила в редакцию: 18.02.2020 / Принята: 08.05.2020 /

Опубликована: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-332-338>

Введение

К числу ведущих факторов антропогенной эволюции экосистем в XXI в. относятся занос и расселение чужеземных видов как растений, так и других живых организмов [1, 2]. Выявление очагов заноса, изучение биологии, воздействие на природные экосистемы, контроль чужеродных, в особенности инвазионных видов являются важнейшими задачами современной экологии.

Среди видов, активно расширяющих ареал в Евразии, – североамериканское однолетнее растение мелколепестник канадский (*Conyza canadensis* (L.) Cronq.) семейства астровых (Asteraceae).

В естественном ареале на исторической родине вид встречается по всей Канаде и большей части США. В настоящее время он имеет широкий вторичный ареал в Европе, Азии и Австралии [3]. Важнейшим условием закрепления популяций *C. canadensis* являются наличие антропогенно нарушенных территорий и отсутствие конкуренции со стороны местных растений. Активному расселению этого вида способствуют его высокая семенная продуктивность, способность к самоопылению и распространению семян ветром (анемохория).

C. canadensis является одним из ведущих инвазионных видов в Европе, он встречается в 47 регионах, причем в 33 из них натурализовался [4], включен в «Черную книгу флоры Средней России» [3], «Черную книгу флоры Сибири» [5], а также в «черные списки» других территорий [6].

Изучение распространения и различных аспектов биологии *C. canadensis* проводилось во многих регионах [7–19]. Выявлена значительная пластичность и изменчивость особей вида во вторичном ареале, определена виталитетная структура популяций, показано, что в природных условиях изменчивость ниже, а жизненность выше, чем в антропогенно трансформированных экотопах, описаны неадаптированные сообщества с участием и доминированием вида.



На Кавказе этот вид отмечался в Карабахе, Иберии, Имерети в 1835–1843 гг. [3], позднее был описан в Абхазии [20, 21]. На сегодня *C. canadensis* – один из наиболее активных инвазионных видов в Республике Абхазия, это связано с наличием больших залежных площадей на территории республики, что позволило виду активно расселиться [20]. *C. canadensis* внедряется в нарушенные экосистемы, особенно городские, но натурализуется также во многих природных открытых местообитаниях (залежи, сбои, берега рек, железнодорожные насыпи и др.). Мелколепестник канадский не требователен к условиям существования, иногда образует заросли в заброшенных садах, на огородах, на плантациях субтропических культур, пропашных полях и др.

Целью работы было изучение морфометрических параметров *Conyza canadensis* и их изменчивости в условиях Республики Абхазия.

Материалы и методы

Мелколепестник канадский – североамериканское однолетнее или зимующее стержнекорневое растение. На территории Республики Абхазия единичные экземпляры *Conyza canadensis* были обнаружены в 1964 г. в окрестностях г. Сухум [21]. В условиях Абхазии вегетирует почти круглый год. Интенсивно цветущие и плодоносящие экземпляры можно наблюдать с апреля по декабрь. Размножается семенами, которые легко разносятся ветром.

В 2016–2019 гг. нами были обследованы 7 районов Абхазии: Гагрский, Гудаутский, Сухумский, Гулрыпшский, Очамчирский, Ткуарчалский, Галский. Работы проводились в прибрежной зоне Абхазии (высота 0–200 м над уровнем моря). В каждой из 7 исследуемых ценопопуляций инвазивного вида на 25 растениях конизы канадской по стандартным методикам [22] были выполнены измерения биоморфологических параметров. Статистическая обработка материала проводилась с помощью программных пакетов Microsoft Excel 2007 с использованием стандартных показателей: рассчитывали средние арифметические значения, среднеквадратичное отклонение σ , коэффициенты вариации.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены полученные данные по изменчивости биоморфологических параметров *Conyza canadensis*. Можно видеть, что кониза канадская в условиях Абхазии – растение со средней высотой от 35,1 до 93,4 см, на од-

ном растении образуется от 31 до 79 листьев длиной 5,1–9,0 см и шириной 1,5–3,1 см, длина соцветия 15,9–39,9 см, образуется в среднем от 73 до 283 корзинок в разных ценопопуляциях. Максимальные значения большинства исследованных параметров отмечены в Галском районе Абхазии, что связано, по-видимому, с низкой плотностью населения в этом районе, а следовательно, и с меньшей нарушенностью экотопов. Низкие значения многих параметров выявлены в Гудаутском районе с высокой туристической нагрузкой на экотопы. Коэффициенты вариации признаков во всех случаях укладываются в рамки нормального варьирования, что является косвенным показателем высокой приспособленности вида к разным условиям обитания.

В табл. 2 приведена виталитетная структура исследованных ценопопуляций *C. canadensis*. Высокой жизненностью (процветающие популяции, качество 0,42–1,0) характеризуются особи вида в Галском, Гулрыпшском и Очамчирском районах. Это восточные районы республики с наименьшей нарушенностью растительного покрова. В ценопопуляции Галского района отмечено полное отсутствие особей низших размерных классов. Остальные районы представлены депрессивными популяциями с качеством от 0,02 до 0,28. Здесь жизненность низкая вследствие большей нарушенности экотопов.

На рисунке представлены результаты кластеризации изученных ценопопуляций по совокупности всех морфометрических параметров. Кластерный анализ является одним из наиболее популярных методов анализа многопараметрических данных. Его применение позволяет выявить внутреннюю структуру данных, сгруппировать отдельные наблюдения по степени их схожести.

Из рисунка видно, что ценопопуляции *Conyza canadensis* разбиваются на 2 кластера: первый объединяет ценопопуляции Галского, Гулрыпшского и Очамчирского районов с наименьшей нарушенностью и высокими значениями морфометрических параметров, второй – остальные, более нарушенные популяции. Дендрограмма показывает большое соответствие с результатами виталитетного анализа популяций.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что *Conyza canadensis* имеет широкий ареал распространения на территории Республики Абхазия и обыкновенна во всех районах исследований



Таблица 1 / Table 1

Изменчивость морфометрических признаков *Sonchus oleraceus* в Абхазии
Variability of morphometric features of *Sonchus oleraceus* in Abkhazia

| № ПП / No. CP | Средние значения морфометрических параметров / Average values of morphometric parameters | | | | | | | | | |
|---------------|--|---|--|--|--|--|--|---|--|----------|
| | Высота побега, см / Shoot height, cm | Диаметр побега, см / Shoot diameter, cm | Число стеблевых листьев на побеге, шт. / Number of stem leaves on the shoot, pcs | Длина стеблевого листа, см / Length of stem leaves, cm | Ширина стеблевого листа, см / Width of stem leaves, cm | Число ветвлений, шт. / Number of branches, pcs | Длина соцветия, см / Length of the inflorescence, cm | Число корзинок на генеративный побег, шт. / The number of baskets per generative shoot, pcs | Диаметр цветка, см / Flower diameter, cm | |
| 1 | Гагрский р-н / Gagra District | 52,6±1,18 | 0,6±0,02 | 37,0±1,32 | 5,4±0,09 | 1,8±0,06 | 4,3±0,21 | 22,0±1,02 | 139,6±8,56 | 0,9±0,05 |
| | С _р % | 11,3 | 14,0 | 17,9 | 8,1 | 16,8 | 23,8 | 23,2 | 30,7 | 29,7 |
| 2 | Гудаутский р-н / Gudauta District | 35,1±1,57 | 0,6±0,02 | 31,2±1,72 | 5,4±0,08 | 3,1±0,09 | 5,4±0,22 | 15,9±0,83 | 73,0±1,72 | 0,9±0,02 |
| | С _р % | 22,3 | 17,5 | 27,6 | 7,4 | 15,3 | 20,8 | 26,0 | 11,8 | 14,2 |
| 3 | Сухумский р-н / Sukhum District | 61,9±1,55 | 0,6±0,02 | 40,9±1,46 | 5,5±0,10 | 1,8±0,10 | 4,4±0,22 | 35,2±1,06 | 170,0±8,12 | 0,8±0,04 |
| | С _р % | 12,5 | 13,4 | 17,9 | 8,9 | 26,9 | 24,7 | 15,0 | 23,9 | 23,4 |
| 4 | Гульрипшский р-н / Gulrypsk District | 61,8±1,28 | 0,5±0,02 | 44,1±1,56 | 5,1±0,12 | 1,5±0,08 | 3,9±0,22 | 27,8±1,31 | 240,0±10,14 | 1,0±0,06 |
| | С _р % | 10,4 | 19,3 | 17,7 | 11,4 | 25,5 | 27,5 | 23,5 | 24,1 | 30,9 |
| 5 | Очамчирский р-н / Ochamchir District | 62,6±1,28 | 0,6±0,02 | 41,7±1,42 | 5,4±0,09 | 1,5±0,09 | 3,8±0,23 | 23,0±1,05 | 239,6±11,50 | 0,9±0,07 |
| | С _р % | 10,3 | 17,4 | 17,0 | 8,8 | 29,6 | 29,8 | 22,8 | 24,0 | 0,07 |
| 6 | Ткуарчалский р-н / Tkvarchal District | 53,1±1,20 | 0,6±0,01 | 35,4±1,64 | 5,5±0,09 | 1,9±0,08 | 4,3±0,17 | 34,6±1,32 | 129,6±4,63 | 0,9±0,04 |
| | С _р % | 11,3 | 10,5 | 23,2 | 7,9 | 20,6 | 19,7 | 19,1 | 17,9 | 22,3 |
| 7 | Галский р-н / Gal District | 93,4±1,77 | 0,9±0,03 | 79,2±1,32 | 9,0±0,17 | 1,9±0,03 | 8,8±0,32 | 39,9±1,70 | 283,1±10,57 | 1,3±0,03 |
| | С _р % | 9,5 | 16,2 | 8,4 | 9,3 | 7,6 | 18,3 | 21,4 | 18,7 | 12,7 |

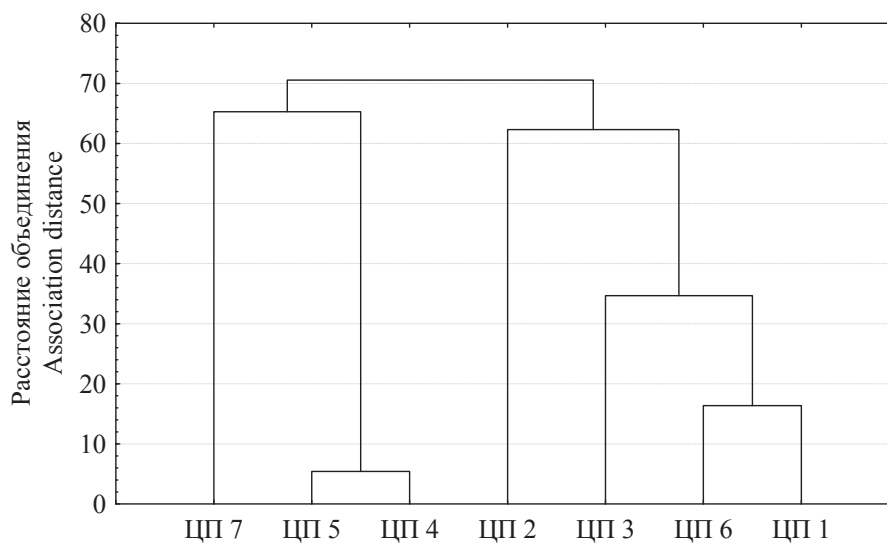
Примечание. Жирным шрифтом выделены максимальные, курсивом – минимальные значения.
Note. The maximum are highlighted in bold, the minimum are in italics.

Распределение особей *Conyza canadensis* по классам виталитета
Distribution of individuals *Conyza canadensis* on classes of a vitalitet

| № ЦП / No. CP | Относительная частота размерных классов / Relative frequency of dimensional classes | | | Качество популяции, Q / Quality of population, Q | Виталитетный тип ЦП / Vital type of CP |
|------------------|--|----------|----------|---|---|
| | <i>c</i> | <i>b</i> | <i>a</i> | | |
| 7 | 0 | 0 | 1,00 | 1,00 | Процветающая / Prosperous |
| 4 | 0,04 | 0,52 | 0,44 | 0,48 | Процветающая / Prosperous |
| 5 | 0,16 | 0,52 | 0,32 | 0,42 | Процветающая / Prosperous |
| 3 | 0,44 | 0,52 | 0,04 | 0,28 | Депрессивная / Depressive |
| 1 | 0,80 | 0,20 | 0 | 0,10 | Депрессивная / Depressive |
| 6 | 0,88 | 0,12 | 0 | 0,06 | Депрессивная / Depressive |
| 2 | 0,96 | 0,04 | 0 | 0,02 | Депрессивная / Depressive |

Примечание. Номера ЦП соответствуют табл. 1.
 Note. The CP numbers correspond to Table 1.

Метод одиночной связи
 Single communication method
 Евклидово расстояние
 Euclidean distance



Дендрограмма различий ценопопуляций *Conyza canadensis* по средневыворочным значениям морфометрических параметров растений. Номера ЦП соответствуют табл. 1
 Dendrogram of differences in coenopopulations of *Conyza canadensis* according to the average sample values of morphometric parameters of plants. The numbers of coenopopulations correspond to Table 1

в прибрежной зоне Черного моря. В антропогенно трансформированной среде происходит перестройка виталитетной структуры популяций, снижается жизненное состояние особей и качество популяций, а при отсутствии сильных нарушений жизненность высокая. Высокая семенная продуктивность и экологическая пластичность *Conyza canadensis* приводит к расширению ареала распространения на территории Абхазии,

вследствие чего он является злостным сорняком на плантациях субтропических и пропашных культур.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания Южно-Уральского ботанического сада-института УФИЦ РАН (проект № АААА-А18-118011990151-7).



Список литературы

1. Абрамова Л. М., Миркин Б. М. Антропогенная эволюция в Республике Башкортостан: масштабы процесса и подходы к управлению // Вестник АН РБ. 2000. Т. 5, № 3. С. 18–25.
2. Абрамова Л. М., Миркин Б. М. Эволюция растительности на стыке тысячелетий // Теоретические проблемы экологии и эволюции (третьи Люблинские чтения). Тольятти : ИЭВБ РАН, 2000. С. 15–23.
3. Виноградова Ю. К., Майоров С. Р., Хорун Л. В. Черная книга флоры Средней России. М. : ГЕОС, 2009. 494 с.
4. Lambdon Ph. W., Pyšek P., Basnou S., Hejda M., Arinooutou M., Essl F., Jarošík V., Pergl J., Winter M., Anastasiu P., Andriopoulos P., Bazos I., Brundu G., Celestigrapow L., Chassot Ph., Delipetrou P., Josefsson M., Kark S., Klotz S., Kokkoris Ya., Kühn I., Marchante H., Perglová I., Pino J., Vilà M., Zikos A., Roy D., Hulme Ph. E. Alien flora of Europe: species diversity, temporal trends, geographical patterns and research needs // Preslia. 2008. Vol. 80. P. 101–149.
5. Черная книга флоры Сибири / отв. ред. А. Н. Куприянов. Новосибирск : Гео, 2016. 440 с.
6. Виноградова Ю. К., Абрамова Л. М., Акатова Т. В., Аненхонов О. А., Анкипович Е. С., Антипова Е. М., Антонова Л. А., Афанасьев В. Е., Багрикова Н. А., Баранова О. Г., Борисова Е. А., Борисова М. А., Бочкин В. Д., Буланый Ю. И., Верховина А. В., Владимиров Д. Р., Григорьевская А. Я., Ефремов А. Н., Майоров С. Р., Зыкова Е. Ю., Кравченко А. В., Крылов А. В., Куприянов А. Н., Лавриненко Ю. В., Лактионов А. П., Лысенко Д. С., Майоров С. Р., Меньшакова М. Ю., Мецержакова Н. О., Мининзон И. Л., Михайлова С. И., Морозова О. В., Нотов А. А., Панасенко Н. Н., Пликина Н. В., Пузырев А. Н., Раков Н. С., Решетникова Н. М., Антипова С. В., Сагалаев В. А., Силаева Т. Б., Силантьева М. М., Стародубцева Е. А., Степанов Н. В., Стрельникова Т. О., Терехина Т. А., Трemasова Н. А., Третьякова А. С., Хорун Л. В., Чернова О. Д., Шауло Д. Н., Шауло Д. Н., Эбель А. Л. «Черная сотня» инвазионных растений России // Совет ботанических садов стран СНГ при Международной ассоциации Академии наук. Информ. бюл. 2015. Вып. 4 (27). С. 85–89.
7. Абрамова Л. М., Рогожников Д. Р. К биологии инвазионного вида *Coryza canadensis* (L.) Cronq. в Республике Башкортостан // Вестник Бурят. гос. ун-та. Биология. География. 2018. № 3. С. 3–9.
8. Виноградова Ю. К. Сравнительный анализ биоморфологических признаков инвазионных видов рода *Coryza* Less // Бюл. Глав. бот. сада. 2012. № 3. С. 46–51.
9. Галкина М. А., Виноградова Ю. К. Сравнительный анализ биоморфологических признаков *Coryza canadensis* и *C. bonariensis* – инвазионных видов флоры юга России // Биоразнообразие: проблемы и перспективы сохранения : материалы междунар. науч. конф., посвящ. 135-летию со дня рождения И. И. Спрыгина. Пенза : Пензенский гос. пед. ун-т, 2008. С. 25–28.
10. Ивенкова И. М. Фитоценологическая активность *Coryza canadensis* (L.) Cronquist в растительных сообществах Брянской области // Вестн. Брян. гос. ун-та. 2013. № 4. С. 99–104.
11. Морозова Г. Ю. *Coryza canadensis* в урбанизированной среде : виталитетная структура популяций // Сиб. экол. журн. 2016. Т. 23, № 3. С. 468–477.
12. Нагорная О. В. Количественные характеристики мелколепестника канадского *Coryza canadensis* на территории города Курска // Приднепр. науч. вестн. 2017. Т. 5, № 3. С. 42–46.
13. Тохтарь В. К., Мазур Н. В. Изучение морфологических признаков популяций *Coryza canadensis* (L.) Cronq. на юго-западе Среднерусской возвышенности // Науч. ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. 2011. Т. 15, № 9-1 (104). С. 249–253.
14. Тохтарь В. К., Мазур Н. В. Тенденции изменений значений морфологических признаков растений в ценопопуляциях *Coryza canadensis* (L.) Cronq. при усилении антропогенного воздействия на юго-западе Среднерусской возвышенности // Науч. ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. 2013. № 7 (160), вып. 24. С. 19–23.
15. Prieur-Richard A. H., Lavorel S., Grigulis K., Dos Santos A. Plant community diversity and invasibility by exotics: invasion of mediterranean old fields by *Coryza bonariensis* and *Coryza canadensis* // Ecology Letters. 2000. Vol. 3, № 5. P. 412–422.
16. Thebaud C., Abbott R. J. Characterization of invasive *Coryza* species (Asteraceae) in Europe : Quantitative trait and isozyme analysis // American Journal of Botany. 1995. Vol. 82. P. 360–368.
17. Shah M. A., Shah T., Reshi Z. A., Callaway R. M., Pal R. W., Xiao S., Chen S., Houseman G. R., Luo W., Rosche C., Khata D. P. *Coryza canadensis* suppresses plant diversity in its nonnative ranges but not at home: A transcontinental comparison // New Phytologist. 2014. Vol. 202, № 4. P. 1286–1296.
18. Zaplata M. K., Winter S., Fischer A., Biemelt D. Immediate shift towards source dynamics: the pioneer species *Coryza canadensis* in an initial ecosystem // Flora : Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants. 2011. Vol. 206, № 11. P. 928–934.
19. Wang C., Zhou J., Liu J., Xiao H., Wang L. Functional traits and reproductive allocation strategy of *Coryza canadensis* as they vary by invasion degree along a latitude gradient // Polish Journal of Environmental Studies. 2017. Vol. 26, № 3. P. 1289–1297.
20. Яброва-Колаковская В. С. Адвентивная флора Абхазии. Тбилиси : Мецниереба, 1977. 64 с.
21. Яброва-Колаковская В. С., Шенгелия Е. М. Сорные растения Абхазии. Тбилиси : Мецниереба, 1978. 99 с.
22. Голубев В. Н. Основы биоморфологии травянистых растений центральной лесостепи // Труды Центрально-черноземного заповедника им. В. В. Алехина. Воронеж, 1962. Вып. 7. 602 с.

**Образец для цитирования:**

Гергия Л. Г., Айба Э. А., Абрамова Л. М., Мустафина А. Н. Некоторые особенности биологии инвазивного вида *Conyza canadensis* (L.) Cronq. в Абхазии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 332–338. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-332-338>

**Some Features of the Biology of Invasive Species
Conyza canadensis (L.) Cronq. in the Abkhazia Republic**

L. G. Gergia, E. A. Aiba, L. M. Abramova, A. N. Mustafina

Lolita G. Gergia, Abkhazian State University, 1 Universitetskaya St., Sukhum 384904, Republic of Abkhazia, gergia_lolita@mail.ru

Elza A. Aiba, Abkhazian State University, 1 Universitetskaya St., Sukhum 384904, Republic of Abkhazia, elza55@list.ru

Larisa M. Abramova, <https://orcid.org/0000-0002-3196-2080>, South-Ural Botanical Garden-Institute of Ufa Federal Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, 195/3 Mendeleeva St., Ufa 450080, Russia, abramova.lm@mail.ru

Alfiya N. Mustafina, <https://orcid.org/0000-0001-9163-177X>, South-Ural Botanical Garden-Institute of Ufa Federal Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, 195/3 Mendeleeva St., Ufa 450080, Russia, alfverta@mail.ru

The invasion of aggressive adventive plants in the territory of the Abkhazia Republic has a significant impact on the loss of biodiversity and the imbalance of ecosystems. In this regard, monitoring of the invasive component of flora is an urgent task. The aim of work was to study the biological features of invasive species *Conyza canadensis* under the conditions of Abkhazia. The research objectives included the study of morphometric parameters of the species and their variability. The works were carried out in 2016–2019 in the coastal zone of the Black Sea in 7 districts of Abkhazia (Gagra, Goodauta, Sukhum, Gulryps, Ochamchir, Tkvarchal, Gals). Parameter measurements were performed on 25 plants in each coenopopulation. For *C. canadensis*, a normal level of parameter variation ($C_v = 7,4–30,9\%$) was revealed. The maximum values for individual parameters are noted in populations of the Galsky district. The high seed productivity and ecological plasticity of *C. canadensis* leads to the expansion of the distribution range in the territory of Abkhazia, as a result of which it becomes an evil weed of plantations of subtropical and row crops.

Keywords: *Conyza canadensis* (L.) Cronq., Abkhazia Republic, invasive species, coenopopulation, morphometric parameters, monitoring.

Received: 18.02.2020 / Accepted: 08.05.2020 /

Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: This work was supported by the framework of the state task of the South Ural Botanical Garden-Institute of the Ufa Federal research center of the Russian Academy of Sciences (project No. AAAA-A18-118011990151-7).

References

1. Abramova L. M., Mirkin B. M. Anthropogenic evolution in the Bashkortostan Republic: the scope of the process and management approaches. *Herald of the Academy Sciences of the Republic of Bashkortostan*, 2000, vol. 5, no. 3, pp. 18–25 (in Russian).
2. Abramova L. M., Mirkin B. M. Evolyutsiya rastitel'nosti na styke tysyacheletiy [The evolution of vegetation at the turn of the millennium]. In: *Teoreticheskie problemy ekologii i evolyutsii (tret'i Lyubishchevskie chteniya)* [Theoretical problems of ecology and evolution (third Lubischevsky readings)]. Tol'yatti, IJeVB RAN, 2000, pp. 15–23 (in Russian).
3. Vinogradova Yu. K., Mayorov S. R., Khorun L. V. *Chernaya kniga flory Sredney Rossii* [Black Book of Flora of Central Russia]. Moscow, GEOS Publ., 2009. 494 p. (in Russian).
4. Lambdon Ph. W., Pyšek P., Basnou S., Hejda M., Arnanoutsou M., Essl F., Jarošík V., Pergl J., Winter M., Anastasiu P., Andriopoulos P., Bazos I., Brundu G., Celesti-Grapow L., Chassot Ph., Delipetrou P., Josefsson M., Kark S., Klotz S., Kokkoris Ya., Kühn I., Marchante H., Perglová I., Pino J., Vilà M., Zikos A., Roy D., Hulme Ph. E. Alien flora of Europe: species diversity, temporal trends, geographical patterns and research needs. *Preslia*, 2008, vol. 80, pp. 101–149.
5. A. N. Kupriyanov, ed. *Chernaya kniga flory Sibiri* [Black Book of the Flora of Siberia]. Novosibirsk, Geo Publ., 2016. 440 p. (in Russian).
6. Vinogradova Yu. K., Abramova L. M., Akatova T. V., Anenkhonov O. A., Ankipovich E. S., Antipova E. M., Antonova L. A., Afanas'ev V. E., Bagrikova N. A., Baranova O. G., Borisova E. A., Borisova M. A., Bochkina V. D., Bulanyy Yu. I., Verkhozina A. V., Vladimirov D. R., Grigor'evskaya A. Ya., Efremov A. N., Mayorov S. R., Zykova E. Yu., Kravchenko A. V., Krylov A. V., Kupriyanov A. N., Lavrinenko Yu. V., Laktionov A. P., Lysenko D. S., Mayorov S. R., Men'shakova M. Yu., Meshcheryakova N. O., Mininon I. L., Mikhaylova S. I., Morozova O. V., Notov A. A., Panasenkov N. N., Plikiina N. V., Puzyrev A. N., Rakov N. S., Reshetnikova N. M., Antipova S. V., Sagalaev V. A., Silaeva T. B., Silant'eva M. M., Starodubtseva E. A., Stepanov N. V., Strel'nikova T. O., Terekhina T. A., Tremasova N. A., Tret'yakova A. S., Khorun L. V., Chernova O. D., Shaulo D. N., Shaulo D. N., Ebel' A. L. "Black Hundred" of invasive plants of Russia. *Council of the Botanical Gardens of Commonwealth of Independent States. News Bulletin*, 2015, iss. 4 (27), pp. 85–89 (in Russian).
7. Abramova L. M., Rogozhnikova D. R. To the biology of the invasive species *Conyza canadensis* (L.) Cronq.



- in the Bashkortostan Republic. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya. Geografiya*, 2018, no. 3, pp. 3–9 (in Russian).
8. Vinogradova Ju. K. Comparative analysis of biomorphological characters of invasive species of the genus *Conyza* Less. *Byulleten' Glavnogo botanicheskogo sada*, 2012, no. 3, pp. 46–51 (in Russian).
 9. Galkina M. A., Vinogradova Yu. K. Sravnitel'nyy analiz biomorfologicheskikh priznakov *Conyza canadensis* i *C. bonariensis* – invazionnykh vidov flory yuga Rossii [Comparative analysis of biomorphological characters of *Conyza canadensis* and *C. bonariensis*, an invasive species of flora in southern Russia]. In: *Bioraznoobrazie: problemy i perspektivy sokhraneniya. Materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 135-letiyu so dnya rozhdeniya I. I. Sprygina* [Biodiversity: problems and conservation prospects. Materials of the International scientific conference dedicated to the 135th anniversary of the birth of I. I. Sprygin]. Penza, Penza State Pedagogical University Publ., 2008. pp. 25–28 (in Russian).
 10. Ivenkova I. M. Phytocenotic activity of *Conyza canadensis* (L.) Cronquist in plant communities of the Bryansk region. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013, no. 4, pp. 99–104 (in Russian).
 11. Morozova G. Yu. *Conyza canadensis* in an urbanized environment: the vital structure of populations. *Contemporary Problems of Ecology*, 2016, vol. 23, no. 3, pp. 468–477 (in Russian).
 12. Nagornaya O. V. Quantitative characteristics of the canopy of Canadian *Conyza canadensis* in the city of Kursk. *Pridneprovskiy nauchnyy vestnik*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 42–46 (in Russian).
 13. Tokhtar' V. K., Mazur N. V. The study of morphological characteristics of the populations of *Conyza canadensis* (L.) Cronq. in the south-west of the Central Russian Upland. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki*, 2011, vol. 15. no. 9-1 (104), pp. 249–253 (in Russian).
 14. Tokhtar' V. K., Mazur N. V. Trends in the values of plant morphological characters in the cenopopulations *Conyza canadensis* (L.) Cronq. with increased anthropogenic impact in the south-west of the Central Russian Upland. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki*, 2013, vol. 24, no. 7(160), pp. 19–23 (in Russian).
 15. Prieur-Richard A. H., Lavorel S., Grigulis K., Dos Santos A. Plant community diversity and invasibility by exotics: invasion of mediterranean old fields by *Conyza bonariensis* and *Conyza canadensis*. *Ecology Letters*, 2000, vol. 3, no. 5, pp. 412–422.
 16. Thebaud C., Abbott R. J. Characterization of invasive *Conyza species* (Asteraceae) in Europe: Quantitative trait and isozyme analysis. *American Journal of Botany*, 1995, vol. 82, pp. 360–368.
 17. Shah M. A., Shah T., Reshi Z. A., Callaway R. M., Pal R. W., Xiao S., Chen S., Houseman G. R., Luo W., Rosche C., Khasa D. P. *Conyza canadensis* suppresses plant diversity in its nonnative ranges but not at home: A transcontinental comparison. *New Phytologist*, 2014, vol. 202, no. 4, pp. 1286–1296.
 18. Zaplata M. K., Winter S., Fischer A., Biemelt D. Immediate shift towards source dynamics: the pioneer species *Conyza canadensis* in an initial ecosystem. *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 2011, vol. 206, no. 11, pp. 928–934.
 19. Wang C., Zhou J., Liu J., Xiao H., Wang L. Functional traits and reproductive allocation strategy of *Conyza canadensis* as they vary by invasion degree along a latitude gradient. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, vol. 26, no. 3, pp. 1289–1297.
 20. Jabrova-Kolakovskaja V. S. *Adventivnaja flora Abhazii* [Adventive flora of Abkhazia]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1977. 64 p. (in Russian).
 21. Jabrova-Kolakovskaja V. S., Shengelija E. M. *Sornye rastenija Abhazii* [Weed plants of Abkhazia.]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1978. 99 p. (in Russian).
 22. Golubev V. N. Osnovy biomorfologii travjanistykh rastenij central'noj lesostepi [Fundamentals of biomorphology of herbaceous plants of the central forest-steppe]. *Trudy Tsentral'nochernozemnogo zapovednika im. V. V. Alekhina* [Proceedings of the Central Black Earth Reserve named after V. V. Alekhine]. Voronezh, 1962, iss. 7. 602 p. (in Russian).

Cite this article as:

Gergia L. G., Aiba E. A., Abramova L. M., Mustafina A. N. Some Features of the Biology of Invasive Species *Conyza canadensis* (L.) Cronq. in the Abkhazia Republic. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 332–338 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-332-338>



УДК 612.825

Изучение лимфодренажной функции мозга после открытия гематоэнцефалического барьера и во время медикаментозного сна



Е. М. Зинченко, М. М. Климова, А. П. Хороводов, И. М. Агранович, А. Е. Шариф, А. В. Терсков, А. И. Дубровский, А. А. Широков, А. Т. Мамедова, И. А. Блохина, Н. Д. Лежнев, А. В. Ромащенко, В. В. Тучин, О. В. Семячкина-Глушковская

Зинченко Екатерина Михайловна, кандидат биологических наук, доцент кафедры консультативной психологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Odonata1108@yandex.ru

Климова Мария Максимовна, студент кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mar1-1997@mail.ru

Хороводов Александр Петрович, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, khorovodov2012@yandex.ru

Агранович Илана Михайловна, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ilana.agranovich@yandex.ru

Шариф Али Есмаат, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, esmtshareef@yahoo.co.uk

Терсков Андрей Витальевич, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, terskow.andrey@gmail.com

Дубровский Александр Ильич, лаборант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, paskalkamal@mail.ru

Широков Александр Александрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории иммунохимии, руководитель ЦКП «Симбиоз», Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, shirokov_a@ibppm.ru

Мамедова Айсель Тофик-кызы, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mamedovaysel95@gmail.com

Блохина Инна Андреевна, студент кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, inna-474@yandex.ru

Лежнев Никита Дмитриевич, студент кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nik.lezhnev.2018@mail.ru

Ромащенко Александр Витальевич, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук «Центр генетических ресурсов лабораторных животных», Новосибирск, yuter2006@yandex.ru

Тучин Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tuchinvv@mail.ru

Семячкина-Глушковская Оксана Валерьевна, доктор биологических наук, заведующий кафедрой физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, glushkovskaya@mail.ru

На самцах половозрелых крыс исследовали активацию функций лимфатической системы мозга (ЛСМ) во время медикаментозного сна и после открытия гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) звуком. Очистительную и дренажную функции ЛСМ изучали по выведению контрастных веществ из мозга в режиме реального времени с применением магнитно-резонансной томографии (МРТ) и оптической когерентной томографии (ОКТ). Установлено, что открытие ГЭБ сопровождается немедленной активацией лимфодренажной функции мозга, что проявляется в более быстром выведении из его тканей гадолиния (МРТ данные) и золотых наностержней (ОКТ результаты). Впервые выявлено, что медикаментозный сон и открытие ГЭБ имеют схожую динамику изменений паттернов, отраженных в электрической активности мозга. Полученные результаты являются пионерскими и открывают новые физиологические закономерности в изучении функций ЛСМ, что способствует появлению инновационных стратегий в развитии прорывных технологий в терапевтических модуляциях лимфодренажных процессов мозга.

Ключевые слова: церебральная лимфатическая система, гематоэнцефалический барьер, магнитно-резонансная томография, электроэнцефалография, оптическая когерентная томография, крысы.

Поступила в редакцию: 01.05.2020 / Принята: 14.05.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-339-351>



Введение

Сон является ключевым защитным фактором здоровья центральной нервной системы (ЦНС). Хорошо известно, что нарушение сна сопровождается резким снижением работоспособности, ухудшением памяти, внимания и когнитивных возможностей [1, 2]. Депривация сна в течение нескольких дней приводит к смерти [3]. Обще-признанным фактом является то, что во время сна мозг работает на себя и на восстановление своих ресурсов. Однако механизмы, лежащие в основе восстановительных способностей сна, остаются за пределами понимания ученых.

В периферических тканях очистительную функцию играет лимфатическая система, которая выводит из тканей токсины, вирусы, бактерии, тем самым повышая регенеративные процессы после инфекции, сосудистых и метаболических заболеваний. Какую роль играет лимфатическая система мозга (ЛСМ), остается неизвестным и актуальным вопросом в нейрофизиологии. В пионерских результатах коллектива было показано, что ЛСМ является «туннелем» для выведения из тканей мозга токсинов, например бета-амилоида [4, 5], и молекул, которые пересекают открытый гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) [6–8]. Предварительные исследования коллектива также свидетельствуют о вовлечении ЛСМ в очищении тканей мозга от продуктов крови. На основании многочисленных экспериментальных данных выдвигается гипотеза о феномене активации дренажной и очистительной функций мозга во время сна [9–12].

Целью данных исследований явилось изучение активации дренажной функции лимфатической системы мозга после открытия ГЭБ во время медикаментозного сна.

Материалы и методы

Объекты исследования. Все экспериментальные процедуры проводили в соответствии с установленными правилами проведения исследований на животных (Committee for the Update of the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals, Institute for Laboratory Animal Research, Division on Earth and Life Studies, National Research Council of the National Academies, Guide for the care and use of laboratory animals. 8th edition. Washington: The National Academies Press; 2011. <http://oacu.od.nih.gov/regs/guide/guide.pdf>. [Accessed 28 Feb 2012]) и в соответствии с международными стандартами GLP.

Животные содержались в стандартных условиях вивария Саратовского национального исследовательского государственного универси-

тета им. Н. Г. Чернышевского при температуре $25 \pm 2^\circ \text{C}$, влажности 55% и 12/12-часовом цикле свет / темнота. Экспериментальные протоколы утверждены локальной этической комиссией ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского».

Объектами исследования были половозрелые самцы крыс Wistar (250–280 г).

Методика открытия ГЭБ. В наших ранних исследованиях было показано, что открытие гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) является стимулом для активации дренажной и очистительной функций мозга с целью сохранения гомеостаза ЦНС [6, 7].

Для открытия ГЭБ у крыс была использована оригинальная методика коллектива, основанная на применении громкого звука или музыки, что сопровождается обратимым повышением проницаемости ГЭБ в здоровых сосудах [7, 13].

Для индуцирования громкой музыки (70–90–100 дБ и 11–10,000 Гц) использовали источник звука, воспроизводящий интенсивность звука в диапазоне 0–130 дБ, частота – 63–15000 Гц; 100 Вт, размер: 450×640×330 мм, Ярослав Music Corporation, Санкт-Петербург, Россия). Частота звука контролировалась с помощью программного обеспечения (Audacity®), интенсивность – с помощью измерителя звука (Megeon 92130, Россия). Для воспроизведения громкого звука использовали источник (7А, 12 Вт, Auto VAZ PJSC, Тольятти, Россия). На основании наших предварительных данных об эффективных звуковых параметрах для открытия ГЭБ звук применяли в диапазоне 70–90–100 дБ, 370 Гц. Алгоритм воздействия: 60 с – звук/музыка; 60 с – пауза на протяжении 2 ч.

Анализ проницаемости ГЭБ. Для оценки проницаемости ГЭБ использовали методы *in vivo* (магнитно-резонансная томография (МРТ), флуоресцентный анализ) и *ex vivo* (спектрофлуориметрический анализ).

Проницаемость ГЭБ для альбуминового комплекса Evans Blue (ЕВАС) изучали в опытах *ex vivo* и *in vivo* в двух основных группах, где крысы подвергались воздействию: 1 – громкой музыки (70–90–100 дБ), Scorpions «Still Loving You» с разным диапазоном частот (100–10000 Гц) и 2 – громкого звука (70–90–100 дБ) с фиксированной частотой 370 Гц. Эти две группы были разделены на четыре подгруппы: I – контроль, нет музыки / звука; II, III и IV – через 1, 4 и 24 ч после воздействия музыки / звука соответственно, $n = 15$ в каждой группе. За три дня до экспериментов полиэтиленовый катетер (PE-10, Scientific Commodities Inc., Лейк-Хавасу-Сити, Аризона)

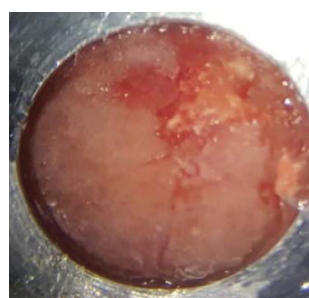


был имплантирован в бедренную вену для внутривенного введения красителя Evans Blue у бодрствующих крыс. Имплантация катетера была выполнена под наркозом (2% изофлурана при 1 л/мин $N_2O/O_2 - 70 : 30$). До и через 1, 4 и 24 ч после воздействий музыки / звука вводили краситель в дозе 2 мг/25 г крысы, 1% раствор в физиологическом растворе, который циркулировал в крови в течение 30 мин. Для изучения времени эффективной экстравазации ЕВАС проводили опыты *in vivo* с применением неинвазивного метода флуорес-

центной микроскопии у крыс с использованием оптических просветлителей черепа [14] (рис. 1). Далее крыс декапитировали, их мозг быстро извлекали и помещали на лед (во время сбора крови антикоагуляция не использовалась). Перед этим головной мозг перфузировали физиологическим раствором. Подробный протокол применения красителя Evans Blue для изучения проницаемости ГЭБ опубликован Wang et al. [15]. Для расчета концентрации ЕВАС (мкг/г ткани мозга) была построена стандартная калибровочная кривая.



а/а



До просветления черепа /
Before skull optical clearing



После просветления черепа /
After skull optical clearing

б/б

Рис. 1. Изображение подготовки оптического окна с применением технологии оптического просветления черепа FDISCO для проведения неинвазивных *in vivo* исследований проницаемости ГЭБ: а – подготовка животного; б – изображение поверхности мозга крысы в оптическом микроскопе до и после применения оптического просветления черепа [14]

Fig. 1. Preparation of optical skull window by optical skull clearing technique FDISCO for non invasive *in vivo* assessment of BBB permeability: a – animal preparation; b – the optical microscopy images of rat's brain surface before and after optical skull clearing [14]

Магнитно-резонансную томографию проницаемости ГЭБ проводили на крысах в разные промежутки времени до и через 1, 4 и 24 ч после воздействия звука (100 дБ, 370 Гц) на томографе (7Т, Bruker Biospin; Billerica, MA, USA) под ингаляционной анестезией (2% изофлурана 1л/мин $N_2O/O_2 - 70 : 30$) с использованием модифицированного динамического контраст-усиления

и графического анализа данных изображения [16, 17]. Крысам вводили 0,1 мМ/кг гадолиний-диэтилентриамин-пентауксусной кислоты (Gd-DTPA, MW = 938 Да; Bayer Healthcare) в виде болюсной инъекции в хвостовую вену с последующей визуализацией. Количественную оценку накопления Gd-DTPA в тканях мозга проводили на основе динамического контрастирования с использованием



специально созданной компьютерной программы в MATLAB (Mathworks, Массачусетс, США), основанной на графическом анализе нарастания контраста Gd-DTPA в тканях мозга по принципу линейной алгоритмической зависимости, применяемой в фармакокинетических исследованиях на основе Patlak plots анализа и построения карт (Ki) скорости нарастания сигнала Gd-DTPA [18].

Для МРТ-изучения лимфодренажной функции мозга исследовали динамику (через 10 и 120 мин) выведения контраста (Omniscan®) из мозга при его введении в кору больших полушарий (1 мм влево и вниз от брегмы) до и после открытия ГЭБ звуком с применением сверхвысокопольного томографа BioSpec 117/16 USR (Bruker, Германия) – 11.7 Тесла. За 3 мин до исследования крыс C57 Black/6j обездвигивали газовой смесью 2% изофлюрана (1л/мин N₂O/O₂ – 70 : 30, Baxter Healthcare Corp., США) при помощи наркотического аппарата (The Univentor 400 Anaesthesia Unit, Univentor, Malta). Температуру животных поддерживали с помощью водного контура в томографическом столике-кроватьке, имевшем температуру поверхности 30° С. Под нижнюю часть туловища помещали пневматический датчик дыхания (SA Instruments, Stony Brook, N.Y., USA), что позволяло контролировать глубину наркоза.

Распределение контраста по структурам мозга крысы (коре больших полушарий, боковому и четвертому желудочкам, зрительному нерву) исследовали с помощью T1-взвешенных изображений, полученных с использованием метода RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement). Параметры импульсной последовательности метода (TE = 10 мс, TR = 400 мс), параметры изображения (размер 1,8 × 1,8 см; матрица 256 × 256 точек; толщина среза 0,5 мм; размеры вокселя 75 μм × 75 μм × 0,5 мм; расстоя-

ние между срезами 0,5 мм; количество срезов 9; ориентация срезов – коронарная) общее время сканирования составляло 7 мин.

Накопление МРТ-контраста выражали как отношение уровня МРТ-сигнала в исследуемых структурах к уровню МРТ-сигнала в референсе, которым служила микропробирка с фосфатным буфером (0,5 мл), помещенная вдоль головы крысы. Контролем служили МРТ-данные, полученные от интактных крыс без введения контраста. Обработку МРТ-сканов проводили в программе ImageJ. Исследования проводили в следующих группах: 1 и 2) МРТ-сканы, снятые с интактных крыс на 10 и 120 мин без введения контраста; 3 и 4) МРТ-анализ через 10 и 120 мин после введения контраста в кору больших полушарий до открытия ГЭБ; 5 и 6) МРТ-анализ через 10 и 120 мин после введения контраста в кору больших полушарий после открытия ГЭБ (1 ч после воздействия звуком 100 дБ, 370 Гц), *n* = 5 для каждой группы.

Оценка лимфодренажной функции мозга.

На финальном этапе для оценки лимфодренажной функции мозга был разработан дизайн эксперимента, включающий мониторинг в реальном режиме времени лимфатического очищения тканей мозга от золотых наностержней и их динамическое накопление в глубоких шейных лимфатических узлах с применением оптической когерентной томографии (ОКТ) и анализа электроэнцефалограммы (ЭЭГ) изменений электрической активности мозга до и после открытия ГЭБ у бодрствующих половозрелых самцов крыс Wistar (250–280 г) и во время медикаментозного сна, вызванного анестезией (золетил 100 и ксиланит, дозировка – 0,1 мл ксиланита + 0,1 мл р-ра золетила на 100 г веса животного) (рис. 2). Исследования проводили на 10 крысах в следующей последовательности: 1) ОКТ+ЭЭГ мониторинг

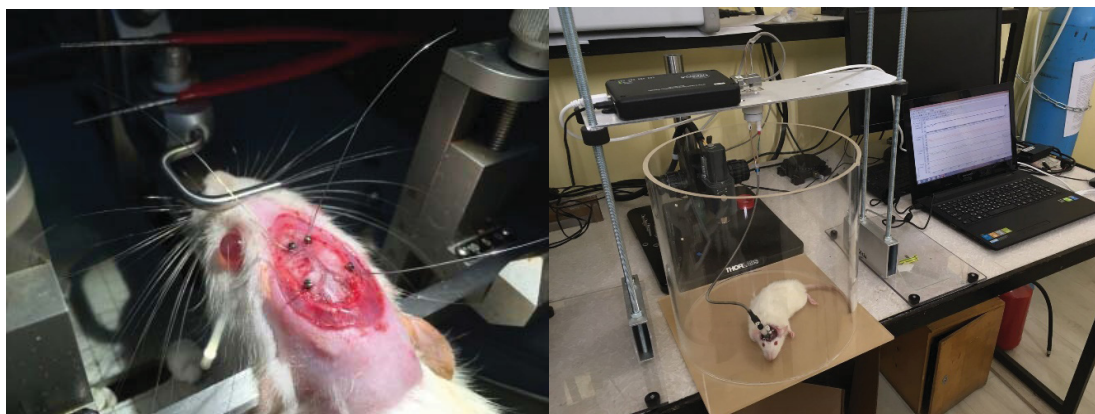


Рис. 2. Вживление электродов и регистрация ЭЭГ у бодрствующей крысы
Fig. 2. Electrodes' inserting and EEG registration of awake rat



до открытия ГЭБ в состоянии бодрствования; 2) ОКТ+ЭЭГ мониторинг до открытия ГЭБ во время медикаментозного сна; 3) ОКТ+ЭЭГ мониторинг после открытия ГЭБ во время медикаментозного сна; 4) ОКТ+ЭЭГ мониторинг после открытия ГЭБ в состоянии бодрствования.

Золотые наностержни применяли в качестве контрастных агентов, поскольку лимфатические сосуды прозрачные. Пигелированные золотые наностержни (диаметр – 16 ± 3 нм, длина – 92 ± 17 нм) вводили внутривенно в объеме 5 мкл со скоростью 0.1 мкл/мин, концентрация Au 500 мкг/мл). Мониторинг накопления золотых наностержней в глубоких лимфатических узлах проводили в течение 1 ч после введения. В исследованиях использовали коммерческий спектральный оптический когерентный томограф Thorlabs GANYMEDE (центральная длина волны 930 нм, ширина спектра 150 нм, продольное разрешение 4.4 мкм в водной среде, максимальная глубина зондирования 2,7 мм). Объектив LSM02 применяли для достижения пространственного оптического разрешения в 13 мкм. Частота следования А-сканов томографа была равна 30 кГц. 2048 А-сканов использовались для построения одного Б-скана для достижения необходимой плотности пространственной выборки. 150 Б-сканов были отсняты в одной и той же области объекта, затем данный набор Б-сканов подвергался цифровой стабилизации, в качестве референтных участков использовались пустоты в лимфатическом узле. После стабилизации каждое изображение исследовали на предмет артефактов, вызванных движениями объекта. Изображения с ненадлежащим качеством исключали из анализа. Данная проблема возникала в связи с тем, что глубокий лимфатический узел не может быть полностью изолированным от близлежащих органов и тканей, поэтому любое движение или сокращение мышц приводило к существенному снижению качества ОКТ-изображения.

Золотые наностержни тиолированным полиэтиленгликолем получали путем опосредованного роста «зерен» в бинарной смеси поверхностно-активных веществ, как описано в работе [19]. Спектры экстинкции измеряли на спектрофотометре Specord 250 (Analytik, Jena, Germany). Изображения получали методом просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе Libra-120 (Carl Zeiss, Jena, Германия) на базе ЦКП «СИМБИОЗ» ИБФРМ РАН (Саратов).

У крыс кортикальная ЭЭГ (Pinnacle Technology, Inc., 2 EEG, 1 EMG, 1 BIO, Тайвань, 2019) регистрировалась путем введения электродов

(диаметр наконечника 2–3 мкм) по координатам от брегмы (L 2.5 mm; D 2 mm) на глубину 150 мкм. ЭЭГ-активность одновременно регистрировалась и сравнивалась у бодрствующих, спящих и анестезированных крыс (см. рис. 2). Сигналы оценивались с помощью программного обеспечения (Sirenia, Тайвань, 2019) в 5-минутные периоды без артефактов. Эти периоды далее разбивали на диапазоны мощности Delta (0–4 Гц), Theta (4–7 Гц), Alpha (8–13 Гц) и Beta (13–20 Гц). Бодрствование определяли как десинхронизированную ЭЭГ с низкой амплитудой, в то время как состояния сна определяли как синхронизированную активность с высокой амплитудой, в которой преобладали низкочастотные волны (0–4 Гц).

Статистическая обработка экспериментальных данных. Во всех исследованиях результаты представлены как среднее значение \pm стандартная ошибка среднего (SEM). Отличия от исходного уровня в той же группе были оценены с помощью теста Вилкоксона. Межгрупповые различия оценивались с использованием критерия Манна – Уитни и ANOVA-2 (последующий анализ с ранговым тестом Дункана). Уровни значимости были установлены на $p < 0,05$ – $0,001$ для всех анализов.

Результаты и их обсуждение

Результаты спектрофлуориметрического анализа. Первый этап исследований был посвящен изучению параметров воздействия звука, эффективных для повышения проницаемости ГЭБ у самцов крыс. Для достижения поставленной задачи применяли спектрофлуориметрическое определение концентрации ЕВАС в тканях мозга при воздействии звука и музыки разной продолжительности, интенсивности и частоты (табл. 1).

Предварительно для выявления эффективного времени экстравазации ЕВАС из церебральных сосудов в ткани мозга использовали *in vivo* флуоресцентную микроскопию у 10 крыс для звука и у 10 крыс для музыки. Результаты представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, экстравазация ЕВАС увеличивалась во времени, начиная проявляться с 1 мин введения с максимальным выходом ЕВАС в ткани мозга через 30 мин после его введения в кровь.

Результаты спектрофлуориметрического анализа показали, что через 1 ч после воздействия музыки / звука (100 дБ) концентрация ЕВАС в тканях мозга у всех крыс (100%) была увеличена в 17,3 раза (музыка), $p < 0,001$, и в 18,6 раза (звук), $p < 0,001$, по сравнению с контрольной группой (см. рис. 3). Аналогичные результаты были выявлены у крыс, подвергшихся воздействию музыки / звука (90 дБ): уровень ЕВАС был увеличен в 18,0 раз (музыка), $p < 0,001$, и 14,6 раза (звук),



Таблица 1 / Table 1

Эффекты воздействия громкого звука и музыки на проницаемость ГЭБ к ЕВАС, мг/г ткани мозга
Loud sound and music effects on BBB permeability for EBAC, mg/gof brain tissue

| Интенсивность, дБ / время воздей- ствия звука / му- зыки, ч / Intensity, dB / time of sound / music exposure, h | Содержание ЕВАС, мг/г ткани мозга / EBAC content, mg/gof brain tissue | | | | | |
|--|---|---|--|--|--|--|
| | 0,15±0,01 | | | | | |
| Контрольная группа (без звука) / Control group (without sound) | Музыка Длительность 2 ч / Music Duration 2 hours | Звук Длительность 2 ч / Sound Duration 2 hours | Музыка Длительность 1 ч / Music Duration 1 hour | Звук Длительность 1 ч Sound Duration 1 hour | Музыка Длительность 0,25 ч / Music Duration 0,25 hour | Звук Длительность 0,25 ч / Sound Duration 0,25 hour |
| 100 дБ / 100 dB | | | | | | |
| 1 ч / 1 hour | 2,60±0,06 *** | 2,80±0,08 *** | 0,12±0,03 | 0,15±0,02 | 0,17±0,01 | 0,16±0,07 |
| 4 ч / 4 hours | 0,19±0,03 | 0,17±0,07 | 0,15±0,07 | 0,12±0,05 | 0,15±0,05 | 0,12±0,01 |
| 24 ч / 24 hours | 0,16±0,03 | 0,14±0,02 | 0,11±0,09 | 0,14±0,01 | 0,17±0,02 | 0,15±0,01 |
| 90 дБ / 90 dB | | | | | | |
| 1 ч / 1 hour | 2,70±0,04 ***(n=11) 0,18±0,06 (n=4)# | 2,20±0,09 ***(n=9) 0,15±0,04 (n=6)# | 0,16±0,03 | 0,16±0,03 | 0,16±0,08 | 0,11±0,02 |
| 4 ч / 4 hours | 0,15±0,03 | 0,18±0,07 | 0,14±0,03 | 0,16±0,07 | 0,14±0,05 | 0,13±0,01 |
| 24 ч / 24 hours | 0,19±0,07 | 0,16±0,09 | 0,17±0,02 | 0,14±0,08 | 0,18±0,01 | 0,11±0,06 |
| 70 дБ / 70 dB | | | | | | |
| 1 ч / 1 hour | 0,17±0,08 | 0,16±0,06 | 0,11±0,04 | 0,11±0,02 | 0,14±0,09 | 0,15±0,03 |
| 4 ч / 4 hours | 0,19±0,06 | 0,18±0,04 | 0,13±0,02 | 0,18±0,08 | 0,14±0,02 | 0,18±0,03 |
| 24 ч / 24 hours | 0,19±0,09 | 0,15±0,08 | 0,18±0,02 | 0,15±0,06 | 0,11±0,01 | 0,13±0,02 |

Примечание. *** – по сравнению с контрольной группой, $p < 0,001$; $n = 15$ для всех групп с продолжительностью прослушивания музыки / звука 2 ч и $n = 10$ для каждой группы с продолжительностью прослушивания музыки / звука 0,25–1 ч; # – число животных без открытого ГЭБ.

Note. *** – compared to the control group, $p < 0.001$; $n = 15$ for each group with music/sound exposure 2 hours, and $n = 10$ for each group with music/sound exposure 0,25–1 hour; # – number of animals without BBB opening.

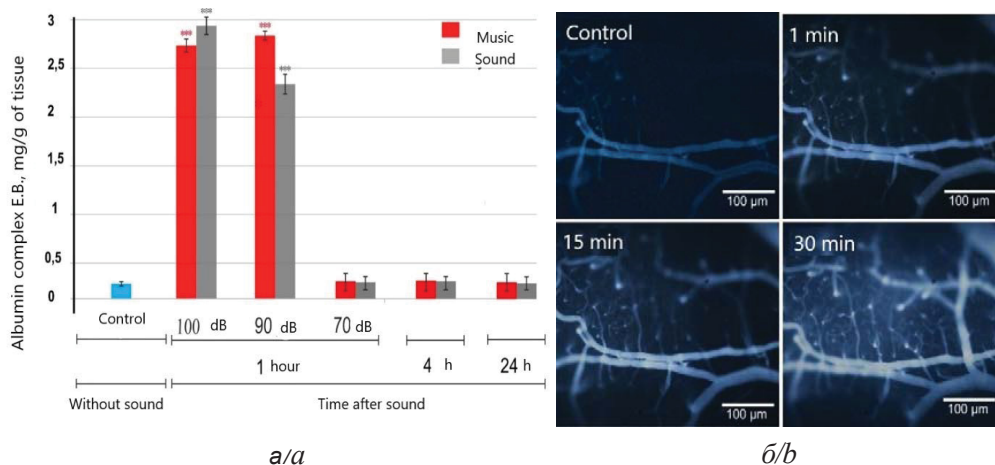


Рис. 3. Данные спектрофлуориметрического анализа (а) и флуоресцентной микроскопии (б) проницаемости ГЭБ для ЕВАС: $n = 15$ в каждой группе для а и $n = 10$ в каждой группе для б
 Fig. 3. Results of spectrofluorimetric analysis (a) and fluorescent microscopy (b) BBB permeability for EBAC: $n = 15$ in each group for a and $n = 10$ in each group for b



$p < 0,001$, по сравнению с контрольной группой у 73% крыс (11 из 15, музыка) и 60% крыс (9 из 15, звук). При воздействии музыки / звука (70 дБ) не наблюдалось изменений в проницаемости ГЭБ.

Наиболее важным результатом явился факт, что через 4 и 24 ч после прослушивания музыки / звука вне зависимости от интенсивности воздействия не отмечалось повышения проницаемости ГЭБ для ЕВАС, что говорит о восстановлении барьерной функции мозга.

Изучение влияния эффективного времени воздействия музыки / звука на ГЭБ показало, что только при 2-часовом прослушивании отмечалось статистически значимое повышение проницаемости ГЭБ, в то время как при длительности воздействия 15 мин и 1 ч не было выявлено таковых изменений в ГЭБ (см. табл. 1).

Таким образом, данная серия экспериментов демонстрирует, что воздействие громкой музыки и звука силой 100 дБ и продолжительностью 2 ч эффективно повышает проницаемость ГЭБ для ЕВАС у всех крыс вне зависимости от частоты звука. В связи с этим для сохранения стандартных условий эксперимента в дальнейших исследованиях использовали звук только с заданными параметрами (100 дБ, 370 Гц).

Очищение мозга после звуко-индуцированного открытия ГЭБ. Следующим этапом исследований явилось изучение активации лимфодренажной функции мозга после звукового открытия ГЭБ. Данные МРТ-анализа активации лимфодренажной функции на фоне открытого ГЭБ представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Таблица 2 / Table 2

Анализ очищения тканей мозга от контраста Omniscan® до и после открытия ГЭБ звуком у крыс на основе оценки уровня МРТ-сигнала (усл. ед.) от контраста в разных областях мозга
Analysis of brain tissues clearing from Omniscan® contrast before and after sound induced opening of BBB on rats based on assessment of MRI signal rate (std. unit) from contrast in different brain regions

| Воздействие / Exposure | Кора больших полушарий / Cerebral cortex | | Левый боковой желудочек / Left lateral ventricle | | Четвертый желудочек / Forth ventricle | | Зрительный нерв / Ophthalmic nerve | |
|--|--|---------------|--|----------------|---------------------------------------|---------------|------------------------------------|-------------|
| | 10 | 120 | 10 | 120 | 10 | 120 | 10 | 120 |
| До открытия ГЭБ, $n = 5$ / Before BBB opening, $n = 5$ | 3,55±0,07 | 2,85±0,02 * | 6,60±0,09 | 4,33±0,06 *** | 6,78±0,07 | 3,65±0,02 *** | 3,03±0,01 | 2,29±0,05 * |
| После открытия ГЭБ, $n = 5$ / After BBB opening, $n = 5$ | 1,92±0,05 ### | 2,80±0,04 *** | 4,83±0,08 ## | 3,62±0,01 * ## | 4,83±0,03 ## | 3,62±0,01 * | 1,89±0,06 ### | 1,95±0,05 # |

Примечание. *** – по сравнению с начальной точкой (10 мин сканирования), $p \leq 0,001$; * – по сравнению с начальной точкой (10 мин сканирования), $p \leq 0,05$; ### – по сравнению с контролем (до открытия ГЭБ), $p \leq 0,001$; ## – по сравнению с контролем (до открытия ГЭБ), $p \leq 0,01$; # – по сравнению с контролем (до открытия ГЭБ), $p \leq 0,05$.

Note. *** – Compared to start point (10 min of scanning), $p \leq 0.001$; * – compared to start point (10 min of scanning), $p \leq 0.05$; ### – compared to the control (before BBB opening), $p \leq 0.001$; ## – compared to the control (before BBB opening), $p \leq 0.01$; # – compared to the control (before BBB opening), $p \leq 0.05$.

Результаты выявили, что введение контраста в кору больших полушарий крысы сопровождается его постепенным выведением из тканей мозга, что оценивалось через 10 и 120 мин МРТ-сканирования. Действительно, к 120 мин наблюдения МРТ-сигнал уменьшался на 20% ($p < 0,05$) в коре больших полушарий, на 35% ($p < 0,001$) и на 47% ($p < 0,001$) в левом боковом и четвертом желудочках, на 25% ($p < 0,05$) в районе выхода зрительного нерва. На фоне открытого ГЭБ процесс очищения тканей мозга от контраста был

существенно усилен по сравнению с нормой. Так, МРТ-сигнал от контраста уже на 10 мин сканирования в группе с открытым ГЭБ был меньше в 1,8 раза ($p < 0,001$) в коре больших полушарий, в 1,4 раза ($p < 0,01$) в левом боковом и четвертом желудочках, в 1,6 раза ($p < 0,001$) в районе выхода зрительного нерва (см. рис. 4). При этом в группе отмечался высокий сигнал от контраста в коже головы, что дополнительно свидетельствует о более быстром его выведении из тканей мозга на фоне открытого ГЭБ. К 120 мин наблюдения

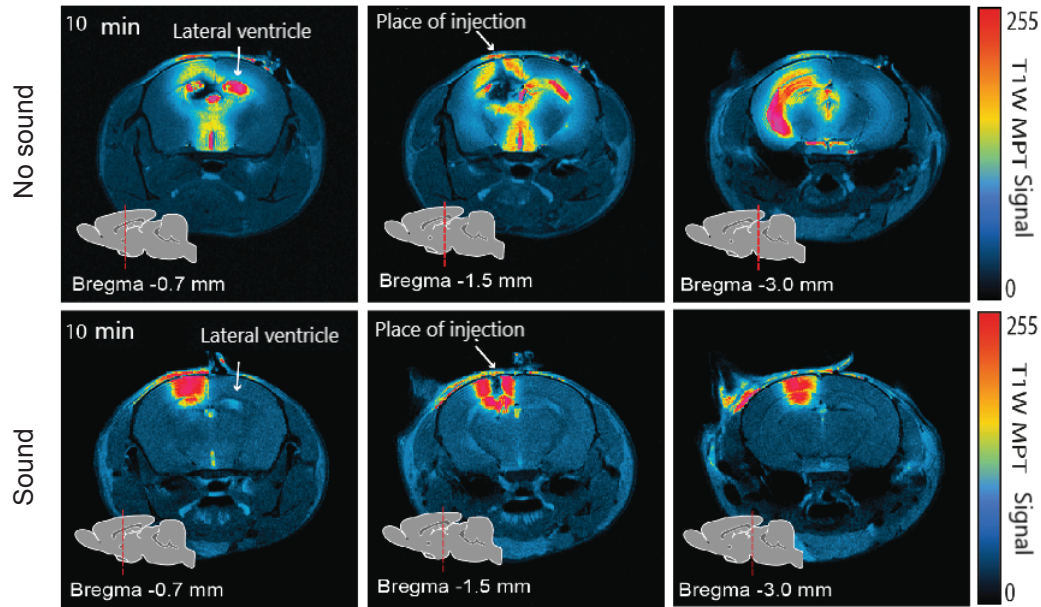


Рис. 4. МРТ-анализ очищения тканей мозга от контраста, введенного в кору больших полушарий крысы до и после открытия ГЭБ звуком (100 дБ, 370 Гц)
Fig. 4. MRI analysis of brain tissues clearance from the contrast injected in the cerebral cortex of a rat before and after sound induced opening of BBB (100 dB, 370 Hz)

данные МРТ-сканирования приближались к нормальным показателям, что свидетельствует об обратимости звуко-индуцированных изменений со стороны ГЭБ и связанных с этим усилением лимфодренажной и очистительной функций мозга. Таким образом, МРТ-визуализация очищения тканей мозга от гадолиния свидетельствует о том, что звуковое открытие ГЭБ сопровождается активацией очистительной и дренажной функций церебральной лимфатической системы. Данные факты явились основанием применить модель обратимого открытия ГЭБ с помощью слышимого звука для последующего детального изучения отражения активации дренажной функции церебральной лимфатической системы на электрической активности мозга и ЭЭГ-сигналах. Задача поставлена с целью выявления специальных ЭЭГ-паттернов, ассоциированных с активацией лимфотока во время сна и лимфатического очищения от токсинов и макромолекул тканей мозга.

Результаты ОКТ-мониторинга накопления золотых наностержней в глубоких шейных лимфатических узлах, введенных внутривенно в момент открытия ГЭБ, выявили, что повышение проницаемости ГЭБ является стимулирующим фактором для активации лимфодренажной и очистительной функций мозга, что выразалось в высокой скорости накопления контраста в зоне исследования (рис. 5).

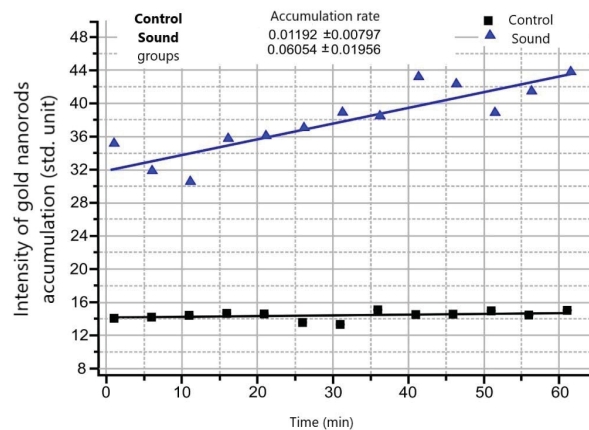


Рис. 5. Данные ОКТ-мониторинга в реальном режиме времени динамики накопления золотых наностержней в глубоком шейном лимфатическом узле крысы до и после звукового открытия ГЭБ
Fig. 5. Real time OCT monitoring of gold nanorods accumulation in the rat's deep cervical lymph node before and after sound induced opening of BBB

Поскольку глубокие шейные лимфатические узлы являются первой анатомической станцией для выхода спинно-мозговой жидкости из мозга, накопление контраста в этой области после его прохождения через открытый ГЭБ свидетельствует о лимфатическом пути его выведения из тканей мозга [8, 20, 21]. На рис. 6 показана схема лимфатического выведения контраста после его прохождения ГЭБ.



ЭЭГ-мониторинг электрической активности мозга у крыс до и после открытия ГЭБ выявил, что активация лимфодренажной и очистительной функций мозга во время повышения проницаемо-

сти ГЭБ характеризуется существенным преобладанием процента появления медленных волн сна (0,5–4 Гц), что согласуется с данными Xie et al., 2013 [22] (рис. 7).

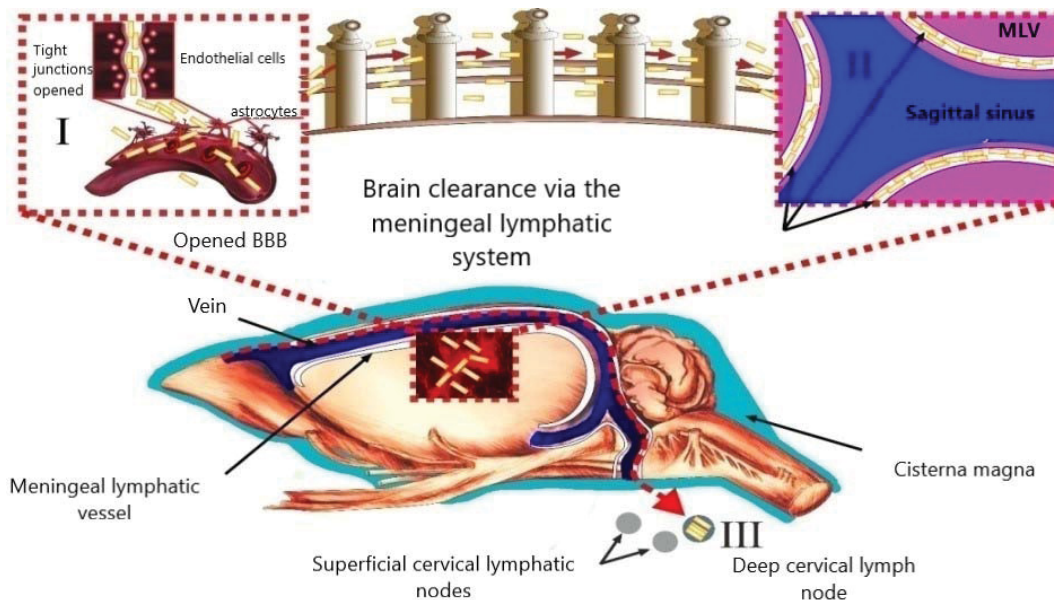


Рис. 6. Схема лимфатического очищения тканей мозга от золотых наностержней после их прохождения через открытый ГЭБ и последующего накопления в глубоких шейных лимфатических узлах. Открытие ГЭБ (I) сопровождается очищением тканей мозга от молекул, пересекающих ГЭБ, по менингеальным лимфатическим сосудам (II) с их последующим накоплением в глубоких шейных лимфатических узлах (III)

Fig. 6. Schematic lymphatic clearance of brain tissues from gold nanorods after their crossing opened BBB and following accumulation in the deep cervical lymph nodes. BBB opening (I) is accompanied with brain tissues clearance from molecules crossing opened BBB via the meningeal lymphatic vessels (II) with their following accumulation in the deep cervical lymph nodes (III)

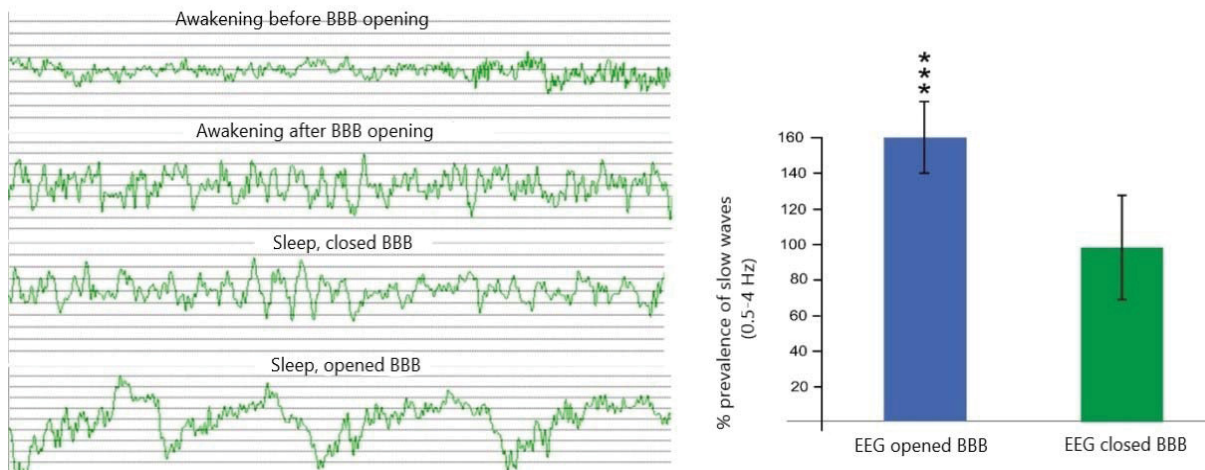


Рис. 7. ЭЭГ-анализ у крыс до и после звукового открытия ГЭБ, ассоциированного с повышением лимфодренажной и очистительной функций во время медикаментозного сна и бодрствования: *** – по сравнению с ЭЭГ (закрытый ГЭБ), $p \leq 0,001$

Fig. 7. EEG analysis of rats before and after sound induced opening of BBB, associated with augmentation of lymphatic drainage and clearing function during medication sleep and awakening: *** – compared to EEG (closed BBB), $p \leq 0.001$



Заключение

Пионерские результаты, представленные в данном исследовании, свидетельствуют об активации менингеальной лимфатической системы после неинвазивного звукового открытия ГЭБ по результатам МРТ- и ОКТ-мониторинга в реальном режиме времени очищения тканей мозга от контрастных агентов. Сон является естественным фактором очищения тканей мозга от токсинов и метаболитов. В данном исследовании показаны общие характеристики динамики изменения ЭЭГ во время открытия ГЭБ и медикаментозного сна. Полученные результаты являются важной информативной платформой для развития неинвазивных прорывных технологий стимуляции лимфодренажной функции мозга во время сна, что согласуется с данными других исследователей, установивших активацию диффузии макромолекул и движения спинно-мозговой жидкости в мозге во время глубокого сна [22, 23].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-015-00308, 18-75-10033 и 18-15-00172) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2019-1885).

Список литературы

1. *Gildner Th., Salinas-Rodríguez A., Manrique-Espinoza B., Moreno-Tamayo K., Kowal P.* Does poor sleep impair cognition during aging? Longitudinal associations between changes in sleep duration and cognitive performance among older Mexican adults // *Arch. Gerontol. Geriatr.* 2019. Vol. 83. P. 161–168. DOI:10.1016/j.archger.2019.04.014
2. *Lin J., Li F. D., Chen X. G., He F., Zhai Y. J., Pan X. Q., Wang X. Y., Zhang T., Yu M.* Association of postlunch napping duration and night-time sleep duration with cognitive impairment in Chinese elderly : a cross-sectional study // *BMJ Open.* 2018. Vol. 12. P. e023188. DOI: 10.1136/bmjopen-2018-023188
3. *Rechtschaffen A., Bergmann B. M.* Sleep deprivation in the rat by the disk-over-water method // *Behav. Brain Res.* 1995. Vol. 69. P. 55–63. DOI: 10.1016/0166-4328(95)00020-T
4. *Da Mesquita S., Louveau A., Vaccari A., Smirnov I., Cornelison R. C., Kingsmore K. M., Contarino C., Onengut-Gumuscu S., Farber E., Raper D., Viar K. E., Powell R. D., Baker W., Dabhi N., Bai R., Cao R., Hu S., Rich S. S., Munson J. M., Lopes M. B., Overall C. C., Acton S. T., Kipnis J.* Functional aspects of meningeal lymphatics in ageing and Alzheimer's disease // *Nature.* 2018. Vol. 560, № 7717. P. 185. DOI: 10.1038/s41586-018-0689-7
5. *Zinchenko E., Navolokin N., Shirokov A., Khlebtsov B., Dubrovsky A., Saranceva E., Abdurashitov A., Khorovodov A., Terskov A., Mamedova A., Klimova M., Agronovich I., Martinov D., Tuchin V., Semyachkina-Glushkovskaya O., Kurts J.* Pilot study of transcranial photobiomodulation of lymphatic clearance of beta-amyloid from the mouse brain: breakthrough strategies for non-pharmacologic therapy of Alzheimer's disease // *Biomed. Opt. Express.* 2019. Vol. 10. P. 4003–4017. DOI: 10.1364/BOE.10.004003
6. *Semyachkina-Glushkovskaya O., Chehonin V., Borisova E., Fedosov I., Namykin A., Abdurashitov A., Shirokov A., Khlebtsov B., Lyubun Y., Navolokin N., Ulanova M., Shushunova N., Khorovodov A., Agronovich I., Bodrova A., Sagatova M., Shareef A. E., Saranceva E., Iskra T., Dvoryatkina M., Zhinchenko E., Sindeeva O., Tuchin V., Kurths J.* Photodynamic opening of the blood-brain barrier and pathways of brain clearing // *J. Biophotonics.* 2018. Vol. 11. P. e201700287. DOI: 10.1002/jbio.201700287
7. *Semyachkina-Glushkovskaya O., Abdurashitov A., Dubrovsky A., Bragin D., Bragina O., Shushunova N., Maslyakova G., Navolokin N., Bucharskaya A., Tuchin V., Kurths J., Shirokov A.* Application of optical coherence tomography for in vivo monitoring of the meningeal lymphatic vessels during opening of blood-brain barrier: mechanisms of brain clearing // *J. Biomed. Opt.* 2017. Vol. 22. P. 121719. DOI: 10.1117/1.JBO.22.12.121719
8. *Semyachkina-Glushkovskaya O., Postnov D., Kurths J.* Blood-brain barrier, lymphatic clearance, and recovery: Ariadne's thread in labyrinths of hypotheses // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. Vol. 19, № 12. P. 3818. DOI: 10.3390/ijms19123818
9. *Achariyar T., Li B., Peng W., Verghese P. B., Shi Y., McConnell E., Benraiss A., Kasper T., Song W., Takano T., Holtzman D.M., Nedergaard M., Deane R.* Glymphatic distribution of CSF-derived apoE into brain is isoform specific and suppressed during sleep deprivation // *Mol. Neurodegener.* 2016. Vol. 11, № 1. P. 74. DOI: 10.1186/s13024-016-0138-8
10. *Robinson R.* When it comes to glymphatic clearance, not all anesthetics, or sleep stages, are equal // *Neurology today.* 2019. Vol. 19, № 7. P. 1–15. DOI: 10.1097/01.NT.0000557712.74473.83
11. *Hablitz L. M., Vinitzky H. S., Sun Q., Stæger F. F., Sigurdsson B., Mortensen K. N., Lilius T. O., Nedergaard M.* Increased glymphatic influx is correlated with high EEG delta power and low heart rate in mice under anesthesia // *Sci. Adv.* 2019. Vol. 5, № 2. P. eaav5447. DOI: 10.1126/sciadv.aav5447
12. *Benveniste H.* Glymphatic System Function in Relation to Anesthesia and Sleep States // *Anesth. Analg.* 2019. Vol. 128, № 4. P. 747–758. DOI: 10.1213/ANE.0000000000004069
13. *Semyachkina-Glushkovskaya O., Chekhonin V., Bragin D., Bragina O., Vodovozova E., Alekseeva A., Salmin V., Morgun A., Malinovskaya N., Osipova E., Boytsova E., Tohidpour A., Shirokov A., Navolokin N., Yang Y., Zhang C., Feng W., Abdurashitov A., Ulanova M., Shushunova N., Khorovodov A., Terskov A., Esmat Shareef A., Pavlov A., Luo Q., Zhu D., Tuchin V., Kurths J.* Loud music and the specific sound stress open the blood-brain barrier: new fundamental, biomedical, and



- social aspects // bioRxiv. 2018. URL: <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/509042v1.article-info>. DOI: 10.1101/509042 (дата обращения: 01.03.2020).
14. Qi Y., Yu T., Xu J., Wan P., Ma Y., Zhu J., Li Y., Gong H., Luo Q., Zhu D. FDISCO: Advanced solvent-based clearing method for imaging whole organs // *Sci. Adv.* 2019. Vol. 5, № 1. P. eaau8355. DOI: 10.1126 / sciadv.aau8355
 15. Wang H. L., Lai T. W. Optimization of Evans blue quantitation in limited rat tissue samples // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 6588. DOI: 10.1038 / srep06588
 16. Bragina D., Kameneva M., Bragina O., Thomson S., Statom G., Lara D., Yang Y., Nemoto E. Rheological effects of drag-reducing polymers improve cerebral blood flow and oxygenation after traumatic brain injury in rats // *J. Cereb. Blood Flow Metab.* 2017. Vol. 37, № 3. P. 762–775. DOI: 10.1007 / 978-3-319-91287-5_7
 17. Patlak C. S., Blasberg R. G., Fenstermacher J. D. Graphical evaluation of blood-to-brain transfer constants from multiple-time uptake data // *J. Cereb. Blood Flow Metab.* 1983. Vol. 3, № 1. P. 1–7. DOI: 10.1038 / jcbfm.1983.1
 18. Ewing J., Knight R. A., Nagaraja T. N., Yee J. S., Nagesh V., Whitton P. A., Li L., Fenstermacher J. D. Patlak plots of Gd-DTPA MRI data yield blood-brain transfer constants concordant with those of ¹⁴C – sucrose in areas of blood-brain opening // *Magn. Reson. Med.* 2003. Vol. 50, № 2. P. 283–292. DOI: 10.1002 / mrm.10524
 19. Khlebtsov B., Khanadeev V., Sukhorukov G., Khlebtsov N. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture // *Langmuir.* 2014. Vol. 30, № 6. P. 1696–1703. DOI: 10.1021 / la404399n
 20. Louveau A., Smirnov I., Keyes T. J., Eccles J. D., Rouhani S. J., Peske J. D., Derecki N. C., Castle D., Mandell J. W., Lee K. S., Harris T. H., Kipnis J. Structural and functional features of central nervous system lymphatic vessels // *Nature.* 2015. Vol. 523, № 7560. P. 337. DOI: 10.1038 / nature14432
 21. Aspelund A., Anttila S., Proulx S. T., Karlsen T. V., Karaman S., Detmar M., Wiig H., Alitalo K. A dural lymphatic vascular system that drains brain interstitial fluid and macromolecules // *J. Exp. Med.* 2015. Vol. 212, № 7. P. 991–999. DOI: 10.1084/jem.20142290
 22. Xie L., Kang H., Xu Q., Chen M. J., Liao Y., Thiyagaraja M., O'Donnell J., Christensen D. J., Nicholson C., Iliff J. J. Sleep drives metabolite clearance from the adult brain // *Science.* 2013. Vol. 342. P. 373–377. DOI: 10.1126/science.1241224
 23. Fultz N. E., Bonmassar G., Setsompop K., Stickgold R. A., Rosen B. R., Polimeni J. R., Lewis L. D. Coupled electrophysiological, hemodynamic, and cerebrospinal fluid oscillations in human sleep // *Science.* 2019. Vol. 366. P. 628–663. DOI: 10.1126 / science.aax5440

Образец для цитирования:

Зинченко Е. М., Климова М. М., Хороводов А. П., Агранович И. М., Шариф А. Е., Терсков А. В., Дубровский А. И., Широков А. А., Мамедова А. Т., Блохина И. А., Лежнев Н. Д., Ромащенко А. В., Тучин В. В., Семячкина-Глушковская О. В. Изучение лимфодренажной функции мозга после открытия гематоэнцефалического барьера и во время медикаментозного сна // *Изв. сер. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 3. С. 339–351. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-339-351>

The Study of Lymphatic Drainage Function of the Brain After Opening the Blood-Brain Barrier and During Drugged Sleep

E. M. Zinchenko, M. M. Klimova, A. P. Khorovodov, I. M. Agranovich, A. E. Sharif, A. V. Terskov, A. I. Dubrovsky, A. A. Shirokov, A. T. Mamedova, I. A. Blokhina, N. D. Lezhnev, A. V. Romashchenko, V. V. Tuchin, O. V. Semyachkina-Glushkovskaya

Ekaterina M. Zinchenko, <https://orcid.org/0000-0001-7926-1681>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, Odonata1108@yandex.ru

Mariya M. Klimova, <https://orcid.org/0000-0002-2606-8797>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, mari-1997@mail.ru

Alexander P. Khorovodov, <https://orcid.org/0000-0002-5318-5200>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, khorovodov2012@yandex.ru

Ilana M. Agranovich, <https://orcid.org/0000-0002-7903-3897>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ilana.agranovich@yandex.ru

Ali E. Sharif, <https://orcid.org/0000-0001-6540-0310>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, esmtshareef@yahoo.co.uk

Andrey V. Terskov, <https://orcid.org/0000-0003-1111-9990>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, terskov.andrey@gmail.com

Alexander I. Dubrovsky, <https://orcid.org/0000-0002-5897-9229>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, paskalkamal@mail.ru

Alexander A. Shirokov, <https://orcid.org/0000-0003-4321-735X>, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms Russian Academy of Sciences, 13 Entusiastov St., Saratov 410049, Russia, shirokov_a@ibppm.ru

Aysel T. Mamedova, <https://orcid.org/0000-0002-0229-0801>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, mamedovaysel95@gmail.com

Inna A. Blohina, <https://orcid.org/0000-0003-1517-0857>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, inna-474@yandex.ru



Nikita D. Lezhnev, <https://orcid.org/0000-0002-6079-1401>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, nik.lezhnev.2018@mail.ru

Alexander V. Romashchenko, <https://orcid.org/0000-0002-0674-0574>, ICG SB RAS Center for Genetic Resources of Laboratory Animals, 2 Academician Koptuyug Ave., Sovetsky District, Akademgorodok Microdistrict, Novosibirsk 630090, Russia, yuter2006@yandex.ru

Valery V. Tuchin, <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, tuchinvv@mail.ru

Oxana V. Semyachkina-Glushkovskaya, <https://orcid.org/0000-0001-6753-7513>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, glushkovskaya@mail.ru

In studies on male adult rats, the activation of the functions of the lymphatic system of the brain (LSM) was studied during drugged sleep and after the opening of the blood-brain barrier (BBB) by sound. The cleaning and drainage functions of LSM were studied by removing contrast agents from the brain in real time using magnetic resonance imaging (MRI) and optical coherence tomography (OCT). It was found that the opening of the BBB is accompanied by an immediate activation of the lymphatic drainage function of the brain, which is manifested in a faster elimination of gadolinium (MRI data) and gold nanorods (OCT results) from its tissues. For the first time, it was revealed that drug sleep and the opening of BBB have similar dynamics of changes in patterns reflected in the electrical activity of the brain. The results are pioneering and open up new physiological patterns in the study of the functions of LSM, which contribute to the appearance of innovative strategies in the development of breakthrough technologies in therapeutic modulations of the lymphatic drainage processes of the brain.

Keywords: cerebral lymphatic system, blood-brain barrier, magnetic resonance imaging, electroencephalography, optical coherence tomography, rats.

Received: 01.05.2020 / Accepted: 14.05.2020 /

Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (projects No. 20-015-00308, 18-75-10033, 18-15-00172) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 075-15-2019-1885).

References

1. Gildner Th., Salinas-Rodríguez A., Manrique-Espinoza B., Moreno-Tamayo K., Kowal P. Does poor sleep impair cognition during aging? Longitudinal associations between changes in sleep duration and cognitive performance among older Mexican adults. *Arch. Gerontol. Geriatr.*, 2019, vol. 83, pp. 161–168. DOI: 10.1016/j.archger.2019.04.014
2. Lin J., Li F. D., Chen X. G., He F., Zhai Y. J., Pan X. Q., Wang X. Y., Zhang T., Yu M. Association of postlunch napping duration and night-time sleep duration with cognitive impairment in Chinese elderly: a cross-sectional study. *BMJ Open*, 2018, vol. 12, pp. e023188. DOI: 10.1136/bmjopen-2018-023188
3. Rechtschaffen A., Bergmann B. M. Sleep deprivation in the rat by the disk-over-water method. *Behav. Brain Res.*, 1995, vol. 69, pp. 55–63. DOI: 10.1016/0166-4328(95)00020-T
4. Da Mesquita S., Louveau A., Vaccari A., Smirnov I., Cornelison R. C., Kingsmore K. M., Contarino C., Onengut-Gumuscu S., Farber E., Raper D., Viar K. E., Powell R. D., Baker W., Dabhi N., Bai R., Cao R., Hu S., Rich S. S., Munson J. M., Lopes M. B., Overall C. C., Acton S. T., Kipnis J. Functional aspects of meningeal lymphatics in ageing and Alzheimer's disease. *Nature*, 2018, vol. 560, no. 7717, pp. 185. DOI: 10.1038/s41586-018-0689-7
5. Zinchenko E., Navolokin N., Shirokov A., Khlebtsov B., Dubrovsky A., Saranceva E., Abdurashitov A., Khorovodov A., Terskov A., Mamedova A., Klimova M., Agranovich I., Martinov D., Tuchin V., Semyachkina-Glushkovskaya O., Kurths J. Pilot study of transcranial photobiomodulation of lymphatic clearance of beta-amyloid from the mouse brain: breakthrough strategies for non-pharmacologic therapy of Alzheimer's disease. *Biomed. Opt. express*, 2019, vol. 10, pp. 4003–4017. DOI: 10.1364/BOE.10.004003
6. Semyachkina-Glushkovskaya O., Chehonin V., Borisova E., Fedosov I., Namykin A., Abdurashitov A., Shirokov A., Khlebtsov B., Lyubun Y., Navolokin N., Ulanova M., Shushunova N., Khorovodov A., Agranovich I., Bodrova A., Sagatova M., Shareef A. E., Saranceva E., Iskra T., Dvoryatkina M., Zhinchenko E., Sindeeva O., Tuchin V., Kurths J. Photodynamic opening of the blood-brain barrier and pathways of brain clearing. *J. Biophotonics*, 2018, vol. 11, pp. e201700287. DOI: 10.1002/jbio.201700287
7. Semyachkina-Glushkovskaya O., Abdurashitov A., Dubrovsky A., Bragin D., Bragina O., Shushunova N., Maslyakova G., Navolokin N., Bucharskaya A., Tuchin V., Kurths J., Shirokov A. Application of optical coherence tomography for in vivo monitoring of the meningeal lymphatic vessels during opening of blood-brain barrier: mechanisms of brain clearing. *J. Biomed. Opt.*, 2017, vol. 22, pp. 121719. DOI: 10.1117/1.JBO.22.12.121719
8. Semyachkina-Glushkovskaya O., Postnov D., Kurths J. Blood-brain barrier, lymphatic clearance, and recovery: Ariadne's thread in labyrinths of hypotheses. *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, vol. 19, no. 12, pp. 3818. DOI: 10.3390/ijms19123818
9. Achariyar T., Li B., Peng W., Verghese P. B., Shi Y., McConnell E., Benraiss A., Kasper T., Song W., Takano T., Holtzman D. M., Nedergaard M., Deane R. Glymphatic distribution of CSF-derived apoE into brain is isoform specific and suppressed during sleep deprivation. *Mol. Neurodegener.*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 74. DOI: 10.1186/s13024-016-0138-8
10. Robinson R. When it comes to glymphatic clearance, not all anesthetics, or sleep stages, are equal. *Neurology today*, 2019, vol. 19, no. 7, pp. 1–15. DOI: 10.1097/01.NT.000057712.74473.83



11. Hablitz L. M., Vinitzky H. S., Sun Q., Stæger F. F., Sigurdsson B., Mortensen K. N., Lilius T.O., Nedergaard M. Increased glymphatic influx is correlated with high EEG delta power and low heart rate in mice under anesthesia. *Sci. Adv.*, 2019, vol. 5, no. 2, pp. eaav5447. DOI: 10.1126/sciadv.aav5447
12. Benveniste H. Glymphatic System Function in Relation to Anesthesia and Sleep States. *Anesth. Analg.*, 2019, vol. 128, no. 4, pp. 747–758. DOI: 10.1213/ANE.0000000000004069
13. Semyachkina-Glushkovskaya O., Chekhonin V., Bragin D., Bragina O., Vodovozova E., Alekseeva A., Salmin V., Morgun A., Malinovskaya N., Osipova E., Boytsova E., Tohidpour A., Shirokov A., Navolokin N., Yang Y., Zhang C., Feng W., Abdurashitov A., Ulanova M., Shushunova N., Khorovodov A., Terskov A., Esmat Shareef A., Pavlov A., Luo Q., Zhu D., Tuchin V., Kurths J. Loud music and the specific sound stress open the blood-brain barrier: new fundamental, biomedical, and social aspects. *bioRxiv*, 2018. Available at: <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/509042v1.article-info> DOI: 10.1101/509042 (accessed 1 March 2020).
14. Qi Y., Yu T., Xu J., Wan P., Ma Y., Zhu J., Li Y., Gong H., Luo Q., Zhu D. FDISCO: Advanced solvent-based clearing method for imaging whole organs. *Sci. Adv.*, 2019, vol. 5, no.1, pp. eaau8355. DOI: 10.1126/sciadv.aau8355
15. Wang H. L., Lai T. W. Optimization of Evans blue quantitation in limited rat tissue samples. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, pp. 6588. DOI: 10.1038/srep06588
16. Bragin D., Kameneva M., Bragina O., Thomson S., Statom G., Lara D., Yang Y., Nemoto E. Rheological effects of drag-reducing polymers improve cerebral blood flow and oxygenation after traumatic brain injury in rats. *J. Cereb. Blood Flow Metab.*, 2017, vol. 37, no. 3, pp. 762–775. DOI: 10.1007/978-3-319-91287-5_7
17. Patlak C. S., Blasberg R. G., Fenstermacher J. D. Graphical evaluation of blood-to-brain transfer constants from multiple-time uptake data. *J. Cereb. Blood Flow Metab.*, 1983, vol. 3, no. 1, pp. 1–7. DOI:10.1038/jcbfm.1983.1
18. Ewing J., Knight R. A., Nagaraja T. N., Yee J. S., Nagesh V., Whitton P. A., Li L., Fenstermacher J. D. Patlak plots of Gd-DTPA MRI data yield blood-brain transfer constants concordant with those of 14C-sucrose in areas of blood-brain opening. *Magn. Reson. Med.*, 2003, vol. 50, no. 2, pp. 283–292. DOI: 10.1002/mrm.10524
19. Khlebtsov B., Khanadeev V., Sukhorukov G., Khlebtsov N. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture. *Langmuir*, 2014, vol. 30, no. 6, pp. 1696–1703. DOI: 10.1021/la404399n
20. Louveau A., Smirnov I., Keyes T. J., Eccles J. D., Rouhani S. J., Peske J.D., Derecki N. C., Castle D., Mandell J. W., Lee K. S., Harris T. H., Kipnis J. Structural and functional features of central nervous system lymphatic vessels. *Nature*, 2015, vol. 523, no. 7560, pp. 337. DOI: 10.1038/nature14432
21. Aspelund A., Antila S., Proulx S. T., Karlsen T. V., Karman S., Detmar M., Wiig H., Alitalo K. A dural lymphatic vascular system that drains brain interstitial fluid and macromolecules. *J. Exp. Med.*, 2015, vol. 212, no. 7, pp. 991–999. DOI: 10.1084/jem.20142290
22. Xie L., Kang H., Xu Q., Chen M. J., Liao Y., Thiyagaraja M., O'Donnell J., Christensen D.J., Nicholson C., Iliff J. J. Sleep drives metabolite clearance from the adult brain. *Science*, 2013, vol. 342, pp. 373–377. DOI: 10.1126/science.1241224
23. Fultz N. E., Bonmassar G., Setsompop K., Stickgold R. A., Rosen B. R., Polimeni J. R., Lewis L. D. Coupled electrophysiological, hemodynamic, and cerebrospinal fluid oscillations in human sleep. *Science*, 2019, vol. 366, pp. 628–663. DOI: 10.1126/science.aax5440

Cite this article as:

Zinchenko E. M., Klimova M. M., Khorovodov A. P., Agranovich I. M., Sharif A. E., Terskov A. V., Dubrovsky A. I., Shirokov A. A., Mamedova A. T., Blokhina I. A., Lezhnev N. D., Romashchenko A. V., Tuchin V. V., Semyachkina-Glushkovskaya O. V. The Study of Lymphatic Drainage Function of the Brain After Opening the Blood-Brain Barrier and During Drugged Sleep. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 339–351 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-339-351>



ЭКОЛОГИЯ

УДК 631.463

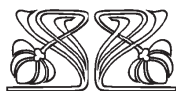
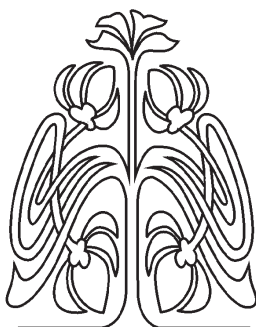
Исследование влияния антибиотиков разных групп на нитрифицирующую активность дерново-подзолистой почвы методом лабораторного моделирования

А. Г. Космачева, С. М. Чеснокова, Т. А. Трифонова

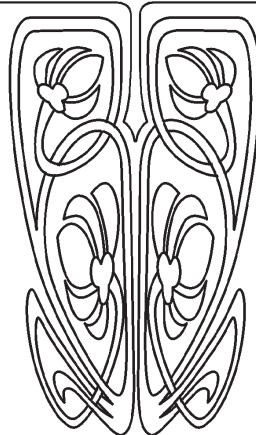
Космачева Анастасия Геворговна, аспирант кафедры биологии и экологии, Институт биологии и экологии, Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, hijadelaluna@mail.ru

Чеснокова Светлана Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры биологии и экологии, Институт биологии и экологии, Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, chesnokova.chemist@mail.ru

Трифопова Татьяна Анатольевна, доктор биологических наук, профессор кафедры географии почв факультета почвоведения, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, заведующий кафедрой биологии и экологии Института биологии и экологии, Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, tatrifon@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Увеличение количества лекарственных препаратов, в том числе антибиотических веществ, поступающих в окружающую среду, вызывает необходимость проведения исследования их влияния на функционирование экосистем. В глобальном круговороте веществ азотный цикл является одним из основных процессов. Важную роль при этом играет процесс нитрификации. Впервые изучено влияние антибиотиков разных групп – окситетрациклина, тилозина, бензилпенициллина – на нитрифицирующую активность дерново-подзолистой почвы при их индивидуальном и комбинированном воздействии методом лабораторного моделирования. В результате исследований установлено, что при индивидуальном влиянии данные препараты не оказали значительного воздействия. Однако смесь бензилпенициллина и тилозина стимулировала нитрифицирующую активность при 50 мг/кг почвы и ингибировала при 300–700 мг/кг. При воздействии смеси трех антибиотиков в диапазоне 50–300 мг/кг почвы процесс нитрификации усиливался и подавлялся при 400–700 мг/кг.

Ключевые слова: нитрифицирующая активность, дерново-подзолистая почва, антибиотики, индивидуальное и комбинированное воздействие.

Поступила в редакцию: 29.01.2020 / Принята: 08.04.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-352-358>

Антибиотики были обнаружены в почвах и водоемах в разных странах, при этом их экологическое воздействие все еще недостаточно изучено. В связи с тем что биогеохимическое функционирование экосистем в значительной степени зависит от микробной активности, особое значение имеет исследование влияния антибиотиков на деятельность микроорганизмов [1]. Микроорганизмы составляют 60–90% суммарной биомассы суши и выполняют такие экосистемные функции, как круговорот элементов и деградация загрязняю-



щих веществ. Трансформация азота – один из основных процессов в глобальном круговороте веществ. В цикле азота важным звеном является процесс нитрификации, состоящий из двух этапов: окисление аммония до нитрита и нитрита до нитрата [2].

В настоящее время опубликован ряд исследований о влиянии разных групп антибиотиков на нитрифицирующую активность почв [3–7].

Показано, что воздействие низких доз ципрофлоксацина (1 мг/кг почвы), относящегося к группе фторхинолонов, усиливает скорость нитрификации, а высокие дозы (50 мг/кг) ингибируют ее [3]. При добавлении сульфаниламидных антибиотиков – сульфадиазина [4, 5] и сульфадиметоксина [6] – к почвам разного типа было отмечено ингибирование потенциальной скорости нитрификации, которое усиливается с увеличением концентрации сульфадиазина. При этом суглинистые почвы оказались более устойчивыми к его воздействию в сравнении с супесчаными [5]. При воздействии навоза, загрязненного амоксициллином, на суглинистую и супесчаную почву было установлено, что добавление малых доз антибиотика с навозом существенно не изменило потенциальную скорость нитрификации по сравнению с обработками чистым навозом. Однако десятикратная доза привела к значительному снижению потенциальной скорости нитрификации в обеих почвах на девятый день инкубации в сравнении с добавлением чистого навоза. При этом потенциальная скорость нитрификации контрольных почв (без добавления навоза и антибиотиков) оставалась ниже, чем почв с добавками [7]. Хлортетрациклин и монензин не влияли на процессы нитрификации в почве [6].

Исследований о влиянии окситетрациклина, тилозина и бензилпенициллина на нитрифицирующую активность почв в данный момент не обнаружено. Однако воздействие тетрациклина с концентрациями 50 и 200 мг/кг на кинетику нитрификации в смешанной микробной культуре показало снижение скорости образования нитратов [8].

В ходе исследования по изучению влияния 11 антибактериальных агентов на скорость нитрификации в активном иле, взятом из очистных сооружений, было установлено, что окситетрациклин ингибировал нитрификацию, а тилозин стимулировал ее. Тест на ингибирование роста чистой культуры нитрифицирующих бактерий *Nitrosomonas europaea* показал, что окситетрациклин был одним из наиболее эффективных препаратов, а тилозин не оказал влияния на данные микроорганизмы [9].

При воздействии окситетрациклина на микробную активность и стабильность биопленки смешанной нитрифицирующей культуры сточных вод антибиотик вызывал постепенное снижение нитрификации, происходило частичное ингибирование окисляющих аммиак микроорганизмов, но не нитритных окислителей [10].

С одной стороны, недостаток в почве нитратов приводит к снижению продуктивности растительных организмов, что причиняет ущерб сельскохозяйственным угодьям, с другой – их избыток способствует проникновению нитратов в водоемы и источники питьевой воды, а также накоплению в растениях и передаче по пищевым цепям, вызывая риск заболеваний у человека и животных. Кроме того, существуют данные о том, что увеличение количества нитратов в почве приводит в дальнейшем к увеличению количества закиси азота, образуемого в процессе нитрификации, который впоследствии может вызывать разрушение озонового слоя атмосферы и усиливать парниковый эффект [2, 11].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния антибиотиков разных групп на нитрифицирующую активность дерново-подзолистой почвы при их индивидуальном и комбинированном воздействии методом лабораторного моделирования.

Материалы и методы

Объект исследования – дерново-подзолистая легкосуглинистая почва с участка сельскохозяйственного назначения на территории Суздальского района Владимирской области. Почвенные образцы отбирали с верхнего слоя почвы (0–20 см) в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84.

Агрохимические показатели почвы приведены в табл. 1.

Почва для определения нитрифицирующей активности обрабатывалась согласно общепринятой методике [12]. Для этого навеску почвы, просеянной через сито с отверстиями 2 мм, массой 100 г помещали в стерильную коническую колбу на 250 мл, увлажняли дистиллированной водой до 65% от общей влагоемкости, при этом антибиотики в образцы почв вводили в виде водных растворов в диапазоне концентраций, соответствующих 50–700 мг/кг почвы. В каждую навеску добавляли 0,1 г сульфата аммония и 0,2 г карбоната кальция, закрывали ватной пробкой и инкубировали в климатической камере Sanyo MLR-351 в течение 30 сут при постоянной температуре 27° С и отсутствии освещения. Влажность почвы поддерживали путем добавления дистиллированной воды до первоначального



Таблица 1 / Table 1

Агрохимические показатели исследуемой почвы
Agrochemical parameters of the studied soil

| | Показатель / Parameter | Значение показателей / Value of parameters | Методика исследования / Method of determination |
|---|--|--|---|
| 1 | Кислотность солевой вытяжки, pH_{KCl} , ед. pH / Acidity, pH_{KCl} | $5,8 \pm 0,1$ | ГОСТ 26483-85 |
| 2 | Кислотность обменная, ммоль/100 г / Exchangeable acidity, mmol / 100 g | $0,03 \pm 0,01$ | ГОСТ 26484-85 |
| 3 | Кислотность гидролитическая, ммоль/100 г / Hydrolytic acidity, mmol/100 g | $1,5 \pm 0,2$ | ГОСТ 26212-91 |
| 4 | P_2O_5 , подвижный, мг/кг / P_2O_5 , mg/kg | $178 \pm 35,6$ | ГОСТ Р 54650-2011 |
| 5 | K_2O , подвижный, мг/кг / K_2O , mg/kg | $161,0 \pm 24,2$ | ГОСТ Р 54650-2011 |
| 6 | Органическое вещество (гумус), % / Organic matter, % | $2,4 \pm 0,5$ | ГОСТ 26213-91 |
| 7 | Азот аммонийный, мг/кг / N ammonium, mg/kg | $1,6 \pm 0,3$ | ГОСТ 26489-85 |
| 8 | Азот нитратный, мг/кг / N nitrates, mg/kg | $2,4 \pm 0,7$ | ГОСТ 26951-86 |
| 9 | Содержание глины, % / Clay content, % | $27,8 \pm 0,03$ | ГОСТ 12536-2014 |

уровня еженедельно. Контролем служили образцы почв, обработанные тем же образом, но без добавления сульфата аммония. Для оценки нитрифицирующей активности измеряли содержание нитрат-ионов в образцах согласно ГОСТ 26951-86: по истечении срока инкубации почву из каждой колбы переносили в чашки Петри, высушивали при 40°C до воздушно-сухого состояния, тщательно перемешивали, отбирали из каждого образца по 20 г, добавляли по 50 мл 1% раствора алюмокалиевых квасцов, перемешивали на орбитальном шейкере в течение 20 мин, отстаивали и измеряли содержание в образцах нитрат-ионов потенциометрическим методом. Для оценки влияния антибиотиков на нитрифицирующую активность исследуемой почвы сравнивали результаты содержания нитрат-ионов в образце, не содержащем антибиотиков (значение 0 на графиках) с их содержанием при добавлении соответствующих концентраций антибиотиков (50–700 мг/кг почвы).

В работе использовались антибиотики разных групп: окситетрациклин (тетрациклиновый), тилозин (макролид), бензилпенициллин (β -лактамный). Все опыты проводились в трех повторностях. Для статистической обработки результатов полученные данные были проанализированы с использованием однофакторного параметрического дисперсионного анализа и критерия Фишера (F) с применением программного обеспечения Statistica 7. В качестве погрешности указаны значения стандартной ошибки эксперимента.

Результаты и их обсуждение

По результатам проведенного анализа нитрифицирующая активность контрольного образца исследуемой почвы составляла $10,05 \pm 1,85$ мг NO_3^- /кг почвы. Таким образом, ее величина без внесения сульфата аммония оказалась незначительной. Нитрифицирующая активность исследуемой почвы без внесения антибиотиков, но с добавлением сульфата аммония равнялась $996,7 \pm 53,04$ мг NO_3^- /кг почвы.

Было установлено, что эффекты воздействия антибиотиков на нитрифицирующую активность исследуемой почвы были несущественными при индивидуальном воздействии и зависели от их свойств и концентрации при комбинированном воздействии (рис. 1, 2).

При индивидуальном влиянии антибиотиков не наблюдалось сильного воздействия на нитрифицирующую активность почвы. Согласно экспериментальным данным, окситетрациклин и тилозин незначительно снижали концентрацию нитрат-ионов в почве, а бензилпенициллин приводил к ее увеличению. Однако при проведении дисперсионного анализа не обнаружено статистической зависимости между содержанием нитрат-ионов и концентрацией антибиотиков (табл. 2).

Смесь бензилпенициллина и окситетрациклина незначительно стимулировала нитрифицирующую активность во всем диапазоне концентраций. Противоположное воздействие оказала комбинация окситетрациклина и тилозина. Однако данные статистического анализа

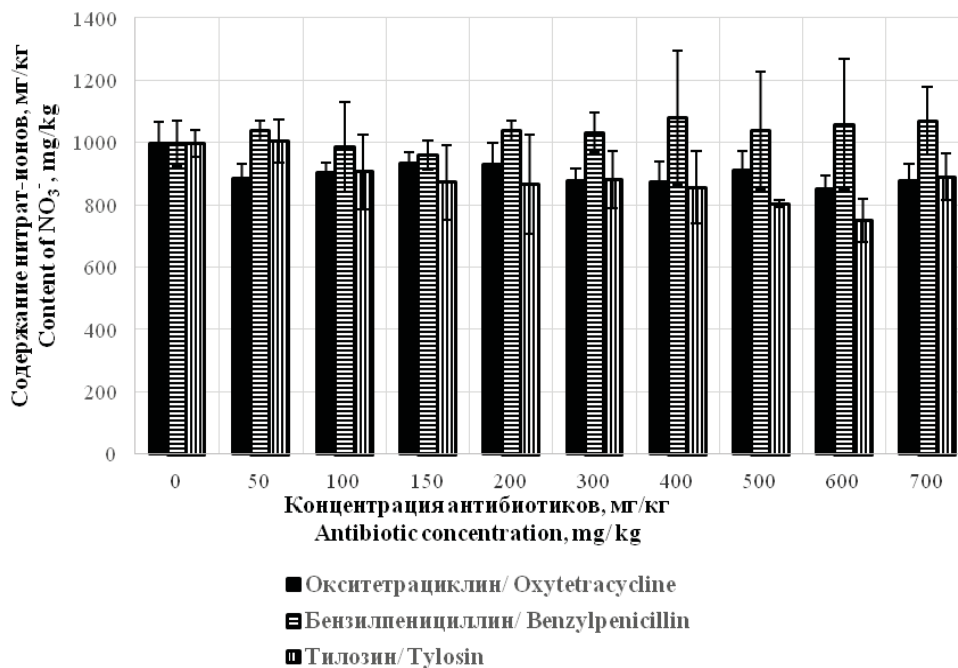


Рис. 1. Зависимость нитрифицирующей активности почвы от концентрации антибиотиков при их индивидуальном воздействии

Fig. 1. Dependence of the nitrification activity of the soil on the concentration of antibiotics during their individual exposure

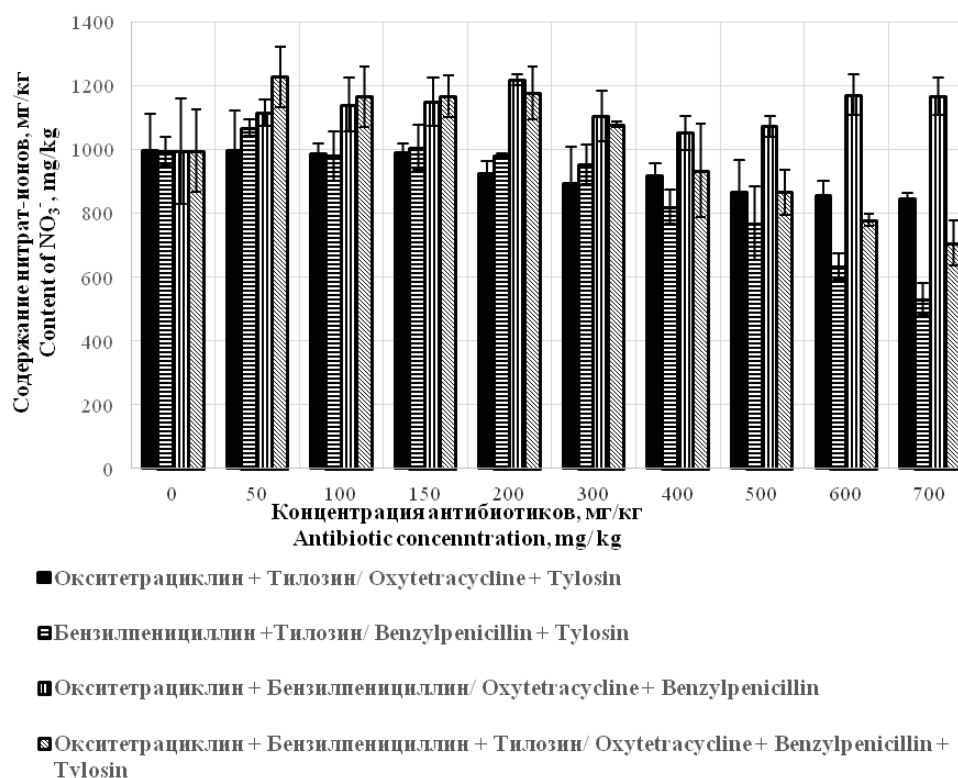


Рис. 2. Зависимость нитрифицирующей активности почвы от концентрации антибиотиков при их комбинированном воздействии

Fig. 2. Dependence of the nitrification activity of the soil on the concentration of antibiotics with their combined exposure

Результаты дисперсионного анализа
Analysis of variance

| Антибиотик / Antibiotic | Значение критерия Фишера (F) / Value F-test (F) | Значение критерия значимости (p) / significance level (p) |
|---|---|---|
| Бензилпенициллин / Benzylpenicillin | 0,25 | 0,98 |
| Окситетрациклин / Oxytetracycline | 1,84 | 0,12 |
| Тилозин / Tylosin | 1,91 | 0,11 |
| Окситетрациклин + бензилпенициллин / Oxytetracycline + benzylpenicillin | 2,10 | 0,08 |
| Бензилпенициллин + тилозин / Benzylpenicillin + tylosin | 25,01 | 0,00 |
| Окситетрациклин + тилозин / Oxytetracycline + tylosin | 1,85 | 0,12 |
| Окситетрациклин + бензилпенициллин + тилозин / Oxytetracycline + benzylpenicillin + tylosin | 12,87 | 0,00 |

не выявили зависимости между содержанием нитрат-ионов и концентрацией антибиотиков (см. табл. 2).

Достоверная статистическая зависимость была обнаружена при воздействии смеси бензилпенициллина и тилозина, которая стимулировала нитрифицирующую активность при 50 мг/кг почвы и ингибировала при 300–700 мг/кг, концентрации 100–200 мг/кг не оказали значительного влияния. Также достоверная зависимость обнаружена при комбинированном воздействии трех антибиотиков – в диапазоне 50–300 мг/кг процесс нитрификации усиливался, а при 400–700 мг/кг подавлялся (см. табл. 2).

Выводы

Антибиотики бензилпенициллин, окситетрациклин и тилозин при индивидуальном влиянии не оказывают значительного воздействия на концентрацию нитрат-ионов в дерново-подзолистой почве. Однако при совместном воздействии они могут как стимулировать, так и ингибировать нитрифицирующую активность почвы в зависимости от состава смеси и концентрации антибиотиков в ней.

Таким образом, исследованные антибиотики в определенных сочетаниях способны изменять нитрифицирующую активность дерново-подзолистых легкосуглинистых почв, смещая динамическое равновесие процесса превращения азота, что может оказать негативное воздействие на функционирование экосистемы в целом.

В связи с этим необходимо дальнейшее изучение воздействия антибиотических веществ на разные этапы азотного цикла почв.

Список литературы

1. *Roose-Amsaleg C., Laverman A. M.* Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016. Vol. 23. P. 4000–4012. DOI: 10.1007/s11356-015-4943-3
2. *Умаров М. М., Кураков А. В., Степанов А. Л.* Микробиологическая трансформация азота в почве. М. : ГЕОС, 2007. 138 с.
3. *Cui H., Wang S.-P., Fu J., Zhou Z.-Q., Zhang N., Guo L.* Influence of ciprofloxacin on microbial community structure and function in soils // *Biology and Fertility of Soils.* 2014. Vol. 50. P. 939–947. DOI: 10.1007/s00374-014-0914-y
4. *Hammesfahr U., Kotzerke A., Lamshöft M., Wilke B.-M., Kandeler E., Thiele-Bruhn S.* Effects of sulfadiazine-contaminated fresh and stored manure on a soil microbial community // *European Journal of Soil Biology.* 2011. Vol. 47. P. 61–68. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2010.10.004
5. *Kotzerke A., Sharma S., Schauss K., Heuer H., Thiele-Bruhn S., Smalla K., Wilke B.-M., Schloter M.* Alterations in soil microbial activity and N-transformation processes due to sulfadiazine loads in pig-manure // *Environmental Pollution.* 2008. Vol. 153. P. 315–322.
6. *Toth J. D., Feng Y., Dou Z.* Veterinary antibiotics at environmentally relevant concentrations inhibit soil iron reduction and nitrification // *Soil Biology & Biochemistry.* 2011. Vol. 43. P. 2470–2472. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.09.004
7. *Kotzerke A., Fulle M., Sharma S., Kleinedam K., Welzl G., Lamshöft M., Schloter M., Wilke B.-M.* Alterations in total microbial activity and nitrification rates in soil due to amoxicillin-spiked pig manure // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2011. Vol. 174. P. 56–64. DOI: 10.1002/jpln.200900210
8. *Katipoglu-Yazan T., Pala-Ozkok I., Ubay-Cokgor E., Orhon D.* Acute impact of erythromycin and tetracycline



- on the kinetics of nitrification and organic carbon removal in mixed microbial culture // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 144. P. 410–419.
9. *Halling-Sørensen B.* Inhibition of Aerobic Growth and Nitrification of Bacteria in Sewage Sludge by Antibacterial Agents // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2001. Vol. 40. P. 451–460. DOI: 10.1007/s002440010197
 10. *Campos J. L., Garrido J. M., Mendez R., Lema J. M.* Effect of Two Broad-Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2001. Vol. 95. P. 1–10. DOI: 10.1385/ABAB:95:1:01
 11. *Муравин Э. А.* Ингибиторы нитрификации. М.: Агропромиздат, 1989. 247 с.
 12. *Казеев К. Ш., Колесников С. И., Вальков В. Ф.* Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2003. 216 с.

Образец для цитирования:

Космачева А. Г., Чеснокова С. М., Трифонова Т. А. Исследование влияния антибиотиков разных групп на нитрифицирующую активность дерново-подзолистой почвы методом лабораторного моделирования // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 352–358. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-352-358>

Study of the Effect of Antibiotics of Various Groups on the Nitrification Activity of Sod-podzolic Soil by the Method of Laboratory Modelling

A. G. Kosmacheva, S. M. Chesnokova, T. A. Trifonova

Anastasia G. Kosmacheva, <https://orcid.org/0000-0002-1988-8615>, Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs, 87 Gorky St., Vladimir 600000, Russia, hijadelaluna@mail.ru

Svetlana M. Chesnokova, <https://orcid.org/0000-0001-5126-1786>, Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs, 87 Gorky St., Vladimir 600000, Russia, chesnokova.chemist@mail.ru

Tatiana A. Trifonova, <https://orcid.org/0000-0002-1628-9430>, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991; Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs, 87 Gorky St., Vladimir 600000, Russia, tatrifon@mail.ru

An increase in the number of drugs, including antibiotic substances entering the environment, necessitates studies of their impact on the functioning of ecosystems. In the global cycle of substances, the nitrogen cycle is one of the main processes. An important role is played by the nitrification process. For the first time, the effect of antibiotics of different groups: oxytetracycline, tylosin, benzylpenicillin on the nitrifying activity of sod-podzolic soil under their individual and combined exposure by laboratory modeling, was studied. As a result of studies, it was found that with individual influence, these drugs did not have a significant effect. However, a mixture of benzylpenicillin and tylosin stimulated nitrifying activity at 50 mg/kg of soil and inhibited at 300–700 mg/kg. Under the influence of a mixture of three antibiotics in the range of 50–300 mg/kg of soil, the nitrification process intensified and was suppressed at 400–700 mg/kg.

Keywords: nitrification activity, sod-podzolic soil, antibiotics, individual and combined exposure.

Received: 29.01.2020 / Accepted: 08.04.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Roose-Amsaleg C., Laverman A. M. Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2016, vol. 23, pp. 4000–4012. DOI: 10.1007/s11356-015-4943-3
2. Umarov M. M., Kurakov A. V., Stepanov A. L. *Mikrobiologicheskaya transformatsiya azota v pochve* [Microbial transformation of nitrogen in soil]. Moscow, GEOS Publ., 2007. 138 p. (in Russian).
3. Cui H., Wang S.-P., Fu J., Zhou Z.-Q., Zhang N., Guo L. Influence of ciprofloxacin on microbial community structure and function in soils. *Biology and Fertility of Soils*, 2014, vol. 50, pp. 939–947. DOI: 10.1007/s00374-014-0914-y
4. Hammesfahr U., Kotzerke A., Lamshöft M., Wilke B.-M., Kandeler E., Thiele-Bruhn S. Effects of sulfadiazine-contaminated fresh and stored manure on a soil microbial community. *European Journal of Soil Biology*, 2011, vol. 47, pp. 61–68. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2010.10.004
5. Kotzerke A., Sharma S., Schauss K., Heuer H., Thiele-Bruhn S., Smalla K., Wilke B.-M., Schloter M. Alterations in soil microbial activity and N-transformation processes due to sulfadiazine loads in pig-manure. *Environmental Pollution*, 2008, vol. 153, pp. 315–322.
6. Toth J. D., Feng Y., Dou Z. Veterinary antibiotics at environmentally relevant concentrations inhibit soil iron reduction and nitrification. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, vol. 43, pp. 2470–2472. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.09.004
7. Kotzerke A., Fulle M., Sharma S., Kleinedam K., Welzl G., Lamshöft M., Schloter M., Wilke B.-M. Alterations in total microbial activity and nitrification rates in soil due to amoxicillin-spiked pig manure. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2011, vol. 174, pp. 56–64. DOI: 10.1002/jpln.200900210
8. Katipoglu-Yazan T., Pala-Ozok I., Ubay-Cokgor E., Orhon D. Acute impact of erythromycin and tetracycline



- on the kinetics of nitrification and organic carbon removal in mixed microbial culture. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 144, pp. 410–419.
9. Halling-Sørensen B. Inhibition of Aerobic Growth and Nitrification of Bacteria in Sewage Sludge by Antibacterial Agents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, vol. 40, pp. 451–460. DOI: 10.1007/s002440010197
10. Campos J. L., Garrido J. M., Mendez R., Lema J. M. Effect of Two Broad-Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2001, vol. 95, pp. 1–10. DOI: 10.1385/ABAB:95:1:01
11. Muravin E. A. *Ingibitory nitrifikatsii* [Nitrification inhibitors]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1989. 247 p. (in Russian).
12. Kazeev K., Kolesnikov S., Valkov V. *Biologicheskaya diagnostika i indikaciya pochv: metodologiya i metody issledovanij* [Biological diagnostic and indication of soils: the methodology and methods of researches]. Rostov-on-Don, Izd-vo RGU, 2003. 216 p. (in Russian).
-

Cite this article as:

Kosmacheva A. G., Chesnokova S. M., Trifonova T. A. Study of the Effect of Antibiotics of Various Groups on the Nitrification Activity of Sod-podzolic Soil by the Method of Laboratory Modelling. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 352–358 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-352-358>
