

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2025

Том 25

Выпуск 2



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY



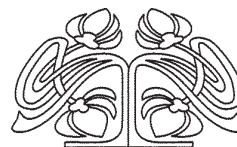
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 2

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



Научный журнал
2025 Том 25

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Карелина К. О., Потапов А. Ю. Карбонильное олефинирование
N-замещенных тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов 128

Зотова И. С., Куличихина Я. Ю., Ковыгин Ю. А.
Новый вариант реакции Фридлендера в синтезе
7,8-дигидро-6Н-фуоро[2,3-b]хинолин-5-онов 137

Скородумова Е. А., Каратеева Е. Д., Косырева И. В.
Экспресс-определение цефтриаксона с помощью
иммобилизованного сульфата меди (II) 143

Шабунина А. Ю., Волоковойнова Л. Д., Кожевников И. О.,
Зайцев Д. П., Терин Д. В., Савельева М. С., Русанова Т. Ю.,
Сердобинцев А. А., Демина П. А. Исследование влияния условий
электроформования на характеристики нетканого материала
на основе фторопласта Ф42Л 151

Ашихмин Е. А., Наумов В. С., Ромаденкина С. Б., Аниськова Т. В.
Влияние давления на состав продуктов каталитического
превращения n-гексана 163

Карагулова М. А., Кирилина Д. Р., Данилина В. В.,
Цесаренкова В. М., Черкасов Д. Г. Политермическое исследование
фазового поведения и экстрактивной кристаллизации соли
в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 171

Биология

Басалаева Д. Л., Роденко К. А., Никельшпарг М. И.,
Евстигнеева С. С., Голубев Д. М., Глинская Е. В. Оценка способности
бактерий *Bacillus velezensis* к продукции циклических липопептидов
и характеристика их ростстимулирующих и биоремедиационных свойств 184

Коробко В. В., Даштоян Ю. В., Калинина А. В., Костинова Ю. А.
Влияние солевого стресса на рост и развитие корневой системы
проростков интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы 195

Экология

Салищева О. В., Ворошилин Р. А. От традиционных процессов
адсорбции до биоремедиации: современные технологии очистки
природных вод от загрязнителей 205

Приложение

Personalia

Коннова С. А., Федоненко Ю. П. Памяти Владимира Владимировича
Игнатова. К 90-летию со дня рождения 235

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

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 (категория К2, специальности: 1.4.2; 1.4.3; 1.4.4; 1.5.2; 1.5.9; 1.5.12; 1.5.14; 1.5.15).

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

Подписной индекс издания 36013.
Подписку на печатные издания можно оформить в интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru).
Журнал выходит 4 раза в год.
Цена свободная.
Электронная версия находится в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенева Елена Анатольевна

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Шевякова Виктория Валентиновна

В оформлении издания использованы работы художника Соколова Дмитрия Валерьевича (13.11.1940–20.11.2023)

Адрес учредителя, издателя и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: +7(845-2) 51-29-94, 51-45-49, 52-26-89
E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Подписано в печать 20.06.2025.

Подписано в свет 30.06.2025.

Выход в свет 30.06.2025.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 13,48 (14,5).

Тираж 100 экз. Заказ 60-Т.

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2025



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

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Karelina K. O., Potapov A. Yu.** Carbonyl olefination of N-substituted tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes 128

- Zotova I. S., Kulichikhina Ya. Yu., Kovygin Yu. A.** A new variant of the Friedlander reaction in the synthesis of 7,8-dihydro-6H-furo[2,3-b]quinolin-5-ones 137

- Skorodumova E. A., Karateeva E. D., Kosyreva I. V.** Express determination of ceftriaxone using immobilized copper sulfate (II) 143

- Shabunina A. Yu., Volokovoyanova L. D., Kozhevnikov I. O., Zaitsev D. P., Terin D. V., Saveleva M. S., Rusanova T. Yu., Serdobintsev A. A., Demina P. A.** Influence of electrospinning conditions on the characteristics of a nonwoven material based on fluoroplast P(VDF-TFE) 151

- Ashikhmin E. A., Naumov V. S., Romadenkina S. B., Aniskova T. V.** The influence of pressure on the composition of products from the catalytic conversion of n-hexane 163

- Karagulova M. A., Kirilina D. R., Danilina V. V., Tsarenkova V. M., Cherkasov D. G.** Polythermal study of phase behavior and extractive crystallization of salt in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethylene glycol-1500 171

Biology

- Basalaeva D. L., Rodenko K. A., Nikelshparg M. I., Evstigneeva S. S., Golubev D. M., Glinskaya E. V.** Assessment of the ability of *Bacillus velezensis* bacteria to produce cyclic lipopeptides and characteristics of their growth-stimulating and bioremediation properties 184

- Korobko V. V., Dashtoiyan I. V., Kalinina A. V., Kostikova I. A.** The effect of salt stress on the growth and development of the root system of seedlings of introgressive lines of spring bread wheat 195

Ecology

- Salishcheva O. V., Voroshilin R. A.** From traditional adsorption processes to bioremediation: Modern technologies for purifying natural waters from pollutants 205

Appendix

Personalia

- Konnova S. A., Fedonenko Yu. P.** In Memory of Vladimir Vladimirovich Ignatov. On his 90th anniversary 235



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ. СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ»

Главный редактор

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических 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, ведущий научный сотрудник (Москва, Россия)
Гулий Ольга Ивановна, доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)
Дубатолов Владимир Викторович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Новосибирск, Россия)
Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)
Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических 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)
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан, академик РАЕН (Уфа, Россия)
Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)
Ларионова Дарья Анатольевна, кандидат химических наук (Гент, Бельгия)
Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Мисра Прадумна Кумар, PhD (Бхопал, Индия)
Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук (Аахен, Германия)
Мостовский Михаил Борисович, доктор биологических наук (Тель-Авив, Израиль; Питермаритцбург, ЮАР)
Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)
Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)
Шанцер Иван Алексеевич, доктор биологических наук, главный научный сотрудник (Москва, Россия)
Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)
Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор (Воронеж, 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. CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY"

Editor-in-Chief – Irina Yu. Goryacheva (Saratov, Russia)

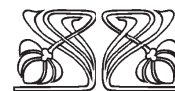
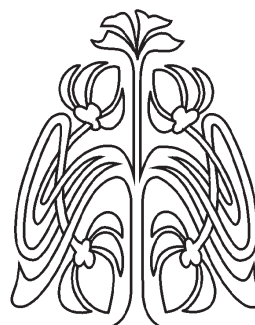
Deputy Editor-in-Chief – Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

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)
Olga I. Guliy (Saratov, Russia)
Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)
Lev A. Dykman (Saratov, Russia)
Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)
Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)
Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)
Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)
Dariya A. Larionova (Ghent, Belgium)
Georgiy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)
Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)
Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel;
Pietermaritzburg, South African Republic)
Mikhail L. Oparin (Saratov, Russia)
Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)
Viktor V. Revin (Saransk, Russia)
Ivan A. Shanzer (Moscow, Russia)
Anna B. Shipovskaya (Saratov, Russia)
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)
Vladimir M. Zakharov (Moscow, Russia)



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ





ХИМИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С.128–136
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 128–136
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-128-136>
EDN: AXANZT

Научная статья
УДК 547.831.3

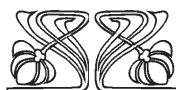
Карбонильное олефинирование N-замещенных тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов

К. О. Карелина , А. Ю. Потапов

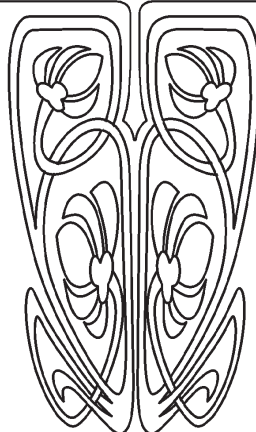
Воронежский государственный университет, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Карелина Кристина Олеговна, магистрант кафедры органической химии, kristina@ne-karenina.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7430-5966>

Потапов Андрей Юрьевич, доктор химических наук, доцент кафедры органической химии, pistones@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Аннотация. Тетрагидрохинолины являются важными структурными фрагментами многих биологически активных соединений, проявляющих противогрибковые, противоопухолевые, противовирусные и нейротропные свойства. Представлены способы синтеза N-замещенных тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов и изучены возможности их олефинирования по методам Виттига и Хорнера – Уодсворта – Эммонса. В результате взаимодействия N-алкил- и N-ацилгидрохинолинов с комплексом Вильсмайера – Хаака были получены N-замещенные тетрагидрохинолин-6-карбальдегиды с выходами 77–85%. Олефинирование полученных карбальдегидов по реакции Виттига с использованием трифенилалкилфосфониевых солей позволило получить ряд N-замещенных производных, включая: (E)-3-(2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил, (E)-1-фенил-3-(2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)проп-2-ен-1-оны, этил (E)-3-(N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилат. Установлено, что при распространении данного взаимодействия на N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид и N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид образуются трудноразделимые смеси, что объясняется наличием в этих соединениях метиленактивной бензильной группы, которая в присутствии метилата натрия может вступать в конденсацию с альдегидным фрагментом. Применение реакции Хорнера – Уодсворта – Эммонса для олефинирования N-метил- и N-бензил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов с использованием диметил(цианометил)фосфоната позволило синтезировать (E)-3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил, (E)-3-(N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил и (E)-3-(N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил с выходами 83–89%. Анализ спектров ^1H ЯМР показал, что все синтезированные продукты олефинирования имеют форму E-изомеров. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования разработанных способов для синтеза новых производных тетрагидрохинолина.

Ключевые слова: 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, реакция Вильсмайера – Хаака, олефинирование, реакция Виттига, реакция Хорнера – Уодсворта – Эммонса



Для цитирования: Карелина К. О., Потапов А. Ю. Карбонильное олефинирование N-замещенных тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 128–136. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-128-136>, EDN: AXANZT

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

Article

Carbonyl olefination of N-substituted tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes

K. O. Karelina , A. Yu. Potapov

Voronezh State University, 1 University Square, Voronezh 394018, Russia

Kristina O. Karelina, kristina@ne-karelina.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7430-5966>

Andrey Yu. Potapov, pistones@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

Abstract. Tetrahydroquinolines are important structural fragments of many biologically active compounds exhibiting antifungal, antitumor, antiviral and neurotropic properties. This paper presents methods for the synthesis of N-substituted tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes and a study of the possibility of their olefination using the Wittig and Horner – Wadsworth – Emmons methods. As a result of the interaction of N-alkyl- and N-acylhydroquinolines with the Vilsmeier – Haack complex, N-substituted tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes have been obtained in yields of 77–85%. Olefination of the obtained carbaldehydes by the Wittig reaction using triphenylalkylphosphonium salts has made it possible to obtain a number of N-substituted derivatives, including: (E)-3-(2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)acrylonitriles, (E)-1-phenyl-3-(2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)prop-2-en-1-ones, ethyl (E)-3-(N-benzoyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)acrylate. It has been found that when this interaction is extended to N-benzyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde and N-benzyl-2,2,4-trimethyl-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde, difficult-to-separate mixtures are formed, which is explained by the presence of a methylene-active benzyl group in these compounds, which in the presence of sodium methylate can enter into condensation with the aldehyde fragment. The application of the Horner – Wadsworth – Emmons reaction for the olefination of N-methyl- and N-benzyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes using dimethyl (cyanomethyl) phosphonate has made it possible to synthesize (E)-3-(N-methyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)acrylonitrile, (E)-3-(N-benzyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)acrylonitrile and (E)-3-(N-benzyl-2,2,4-trimethyl-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)acrylonitrile with yields of 83–89%. Analysis of the ^1H NMR spectra has showed that all the synthesized olefination products are in the form of E-isomers. The obtained results demonstrate the potential of using the developed methods for the synthesis of new tetrahydroquinoline derivatives.

Keywords: 1,2,3,4-tetrahydroquinoline, Vilsmeier – Haack reaction, olefination, Wittig reaction, Horner – Wadsworth – Emmons reaction

For citation: Karelina K. O., Potapov A. Yu. Carbonyl olefination of N-substituted tetrahydroquinoline-6-carbaldehydes. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 128–136 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-128-136>, EDN: AXANZT

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

Введение

Тетрагидрохинолин является важным структурным фрагментом многих природных [1, 2] и синтетических биологически активных веществ. Эти гетероциклы проявляют противогрибковые [3, 4], противоопухолевые [5–7], противовирусные [8–10], нейротропные [11] и антиоксидантные [12] свойства. В связи с этим разработка новых селективных способов синтеза линейно связанных и конденсированных систем на основе производных хинолина представляет значительный интерес для органической химии.

Особое внимание в синтетической химии уделяется реакциям олефинирования, которые позволяют вводить алкеновые фрагменты в молекулу, что открывает возможности для создания новых биологически активных со-

единений. Среди таких реакций выделяются реакция Виттига и реакция Хорнера – Удсворта – Эммонса. Однако, несмотря на широкое применение этих методов в органическом синтезе, их использование для олефинирования производных 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов не представлено в литературе.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности олефинирования различных замещенных 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегидов.

Материалы и методы

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах «Bruker DRX500» (рабочая частота 500 МГц) в нормальных условиях, растворитель – DMSO-d_6 . Масс-спектры высокого



разрешения получали на приборе «Agilent Technologies 1260 infinity» с времяпролетным детектором масс «Agilent 6230 TOF LC/MS» в условиях ионизации электрораспылением (ESI) и регистрации положительных ионов (давление газа-распылителя (N_2) 20 psi, скорость потока газа-осушителя 6 мл·мин⁻¹, температура газа 325 °С; напряжение на капилляре 4.0 кВ, напряжение на фрагментаторе +191 В, напряжение на скиммере +66 В, параметр OctRF 750 В; диапазон обнаружения масс 50–2000 Да; колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6×50 мм, 2.7 мкм), градиентное элюирование смесью ацетонитрил–вода, содержащей 0.1% муравьиной кислоты (градиент MeCN от 60 до 98% за 3 мин, скорость потока элюента 0.4 мл·мин⁻¹). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определяли с помощью аппарата «Stuart SMP30». Контроль за ходом реакций, чистоты исходных соединений и полученных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F254 (элюенты – хлороформ, метанол и их смеси в различных соотношениях). Хроматограммы проявляли в УФ-свете или парах иода. (Цианометил)трифенилфосфин хлорид **3a**, (2-оксо-2-фенилэтил)трифенилфосфин хлорид **3b**, (2-этоксипропан-2-ил)трифенилфосфин хлорид **3c** и диметил (цианометил)фосфонат **7** были приобретены в компании Sigma-Aldrich.

Методика синтеза N-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-2,2,4-триметил-7-метокси-6-формилхинолинов 2a-с и N-ацил-1,2,3,4-тетрагидро-2,2,4-триметил-7-метокси-6-формилхинолинов 2d,e (Общая)

К раствору соответствующего тетрагидрохинолина **1a-e** (0.026 моль) в безводном диметилформамиде при 0° С и перемешивании по каплям прибавляли 0.042 моль хлорокиси фосфора. Смесь нагревали до 80° С для завершения реакции (контроль по ТСХ). После охлаждения реакционную массу выливали на 200 г льда, нейтрализовали 2 М раствором гидроксида натрия до pH 6 и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 20 мл). Органический слой промывали 50 мл воды, сушили безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали и выделяли продукт реакции при помощи препаративной колоночной хромато-

графии. Сорбент – силикагель КСКГ фракция 0.125–0.200 мм (ООО «ЗромЛаб»), элюент – хлороформ. Выход 77–85%.

N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (2a). Выход 77%, масло (лит. [14] масло). Масс-спектр, найдено: m/z 218.1534 $[M + H]^+$, вычислено для $C_{14}H_{19}NO$: 218.1540.

N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (2b). Выход 85%, Т. пл. 99–100 °С (лит. [14] Т. пл. 98–99 °С). Масс-спектр, найдено: m/z 294.1850 $[M + H]^+$, вычислено для $C_{20}H_{23}NO$: 294.1854.

N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (2c). Выход 82%, Т. пл. 168–170° С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMCO-d_6$) δ , м.д., (J, Гц): 0.71 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 1.24 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 1.72 (с., 3H, $C(4)CH_3$), 2.18 (д., 1H, $J=14.1$, $C(3)H_2$), 2.65 (д., 1H, $J=14.1$, $C(3)H_2$), 4.54 и 4.64 (оба д., 2H, $J=17.5$, NCH_2), 6.49 (д., 1H, $J=8.7$, $CH_{аром.}$), 7.12–7.22 (м., 5H, $CH_{аром.}$), 7.27–7.31 (м., 2H, $CH_{аром.}$), 7.34–7.37 (м., 2H, $CH_{аром.}$), 7.46–7.50 (м., 1H, $CH_{аром.}$), 7.67 (д., 1H, $J=1.7$, $CH_{аром.}$), 9.65 (с., 1H, CHO). Масс-спектр, найдено: m/z 404.1771 $[M + H]^+$, вычислено для $C_{26}H_{26}NOCl$: 404.1777.

N-ацетил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (2d). Выход 81%, Т. пл. 160–162° С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMCO-d_6$) δ , м.д., (J, Гц): 1.13 (т., 1H, $J=12.6$, $C(4)H$), 1.28 (д., 3H, $J=6.7$, $C(4)CH_3$), 1.47 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 1.60 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 1.89 (д.д., 1H, $J=13.0$, $J=2.3$, $C(3)H_2$), 2.13 (с., 3H, $NC(=O)CH_3$), 2.67–2.72 (м., 1H, $C(3)H_2$), 3.90 (с., 3H, CH_3O), 6.95 (с., 1H, $CH_{аром.}$), 7.46 (с., 1H, $CH_{аром.}$), 10.27 (с., 1H, CHO). Масс-спектр, найдено: m/z 276.1589 $[M + H]^+$, вычислено для $C_{16}H_{21}NO_3$: 276.1595

N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (2e). Выход 79%, Т. пл. 164–166° С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMCO-d_6$) δ , м.д., (J, Гц): 1.27–1.36 (м., 4H, $C(4)CH_3 + C(4)H$), 1.62 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 1.68 (с., 3H, $C(2)CH_3$), 2.05 (д.д., 1H, $J=12.9$, $J=2.8$, $C(3)H_2$), 2.93–2.98 (м., 1H, $C(3)H_2$), 3.33 (с., 3H, CH_3O), 6.27 (с., 1H, $CH_{аром.}$), 7.25–7.32 (м., 4H, $CH_{аром.}$), 7.34–7.37 (м., 1H, $CH_{аром.}$), 7.44 (с., 1H, $CH_{аром.}$), 10.09 (с., 1H, CHO). Масс-спектр, найдено: m/z 338.1749 $[M + H]^+$, вычислено для $C_{21}H_{23}NO_3$: 338.1752.

**Общая методика олефинирования N-замещенных гидрохинолин-6-карбальдегидов 2a,d,e по реакции Виттига**

0,007 Моль металлического натрия растворяли в метаноле, вносили 0,0035 моль соответствующей соли трифенилалкилфосфония **3a-c** и кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин. В колбу добавляли 0,0023 моль соответствующего N-замещенного гидрохинолин-6-карбальдегида **2a,d,e** и кипятили до завершения реакции (контроль по ТСХ). Реакционную смесь выливали в 50 мл дистиллированной воды. Экстрагировали 20 мл хлороформа и разделяли смесь методом препаративной колоночной хроматографии. Сорбент – силикагель КСКГ фракция 0.125–0.200 мм (ООО «ЗромЛаб»), элюент – хлороформ. Хлороформ отгоняли на роторном испарителе, полученный осадок и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 62–87%.

(Е)-3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил (4a). Выход 62%, Т. пл. 153–155° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.17 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.27 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.30 (д., 3H, J=6.6, C(4)CH₃), 1.35–1.43 (м., 1H, C(3)H₂), 1.80–1.86 (м., 1H, C(3)H₂), 2.73–2.80 (м., 1H, C(4)H), 2.81 (с., 3H, NCH₃), 6.01 (д., 1H, J=16.5, CH_{олефин.}), 6.53 (д., 1H, J=8.6, CH_{аром.}), 7.28–7.33 (м., 2H, CH_{аром.}), 7.40 (д., 1H, J=16.5, CH_{олефин.}). Масс-спектр, найдено: m/z 241.1707 [M + H]⁺, вычислено для C₁₆H₂₀N₂: 241.1700.

(Е)-3-(N-ацетил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил (4d). Выход 70%, Т. пл. 152–154° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.14 (т., 1H, J=12.6, C(4)H), 1.27 (д., 3H, J=6.7, C(4)CH₃), 1.48 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.59 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.85–1.90 (м., 1H, C(3)H₂), 2.15 (с., 3H, NCOCH₃), 2.66–2.71 (м., 1H, C(3)H₂), 3.85 (с., 3H, CH₃O), 5.69 (д., 1H, J=16.5, CH_{олефин.}), 6.94 (с., 1H, CH_{аром.}), 7.31 (д., 1H, J=16.5, CH_{олефин.}), 7.81 (с., 1H, CH_{аром.}). Масс-спектр, найдено: m/z 299.1749 [M + H]⁺, вычислено для C₁₈H₂₂N₂O₂: 299.1755.

3-(N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрил (4e). Выход 74%, Т. пл. 154–156° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц):

1.27–1.36 (м., 4H, C(3)H₂+C(4)CH₃), 1.62 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.69 (с., 3H, C(2)CH₃), 2.03–2.08 (м., 1H, C(3)H₂), 2.95–3.01 (м., 1H, C(4)H), 3.23 (с., 3H, CH₃O), 5.66 (д., 1H, J=16.1, CH_{олефин.}), 6.19 (с., 1H, CH_{аром.}), 7.24–7.37 (м., 6H, 5CH_{аром.}+CH_{олефин.}), 7.89 (с., 1H, CH_{аром.}). Масс-спектр, найдено: m/z 361.1912 [M + H]⁺, вычислено для C₂₃H₂₄N₂O₂: 361.1911.

(Е)-1-Фенил-3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)проп-2-ен-1-он (5a). Выход 66%, Т. пл. 157–159° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.19 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.28 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.31 (д., 3H, J=6.6, C(4)CH₃), 1.36–1.44 (м., 1H, C(3)H₂), 1.82–1.88 (м., 1H, C(3)H₂), 2.74–2.81 (м., 1H, C(4)H), 2.83 (с., 3H, NCH₃), 6.44 (д., 1H, J=8.8, CH_{аром.}), 7.29–7.35 (м., 2H, CH_{аром.}), 7.37–7.48 (м., 4H, 3CH_{аром.}+CH_{олефин.}), 7.65 (д., 1H, J=16.0, CH_{олефин.}), 8.06–8.10 (м., 2H, CH_{аром.}). Масс-спектр, найдено: m/z 320.2010 [M + H]⁺, вычислено для C₂₂H₂₅NO: 320.2010.

(Е)-1-Фенил-3-(N-бензоил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)проп-2-ен-1-он (5b). Выход 82%, Т. пл. 158–160° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.33 (т., 1H, J=12.6, C(3)H₂), 1.44 (д., 3H, J=6.6, C(4)CH₃), 1.62 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.70 (с., 3H, C(2)CH₃), 2.03–2.07 (м., 1H, C(3)H₂), 2.92–3.00 (м., 1H, C(4)H), 3.29 (м., 3H, CH₃O), 6.18 (с., 1H, CH_{аром.}), 7.23–7.36 (м., 5H, CH_{аром.}), 7.54–7.58 (м., 2H, CH_{аром.}), 7.63–7.67 (м., 2H, CH_{аром.}), 7.78 (д., 1H, J=16.0, CH_{олефин.}), 7.87 (д., 1H, J=16.0, CH_{олефин.}), 8.06–8.10 (м., 2H, CH_{аром.}). Масс-спектр, найдено: m/z 440.2228 [M + H]⁺, вычислено для C₂₉H₂₉NO₃: 440.2221.

Этил (Е)-3-(N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилат (6). Выход 87%, т. пл. 159–161° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.22 (т., 3H, J=7.1, OCH₂CH₃), 1.25–1.32 (м., 1H, C(3)H₂), 1.37 (д., 3H, J=6.6, C(4)CH₃), 1.60 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.68 (с., 3H, C(2)CH₃), 2.00–2.04 (м., 1H, C(3)H₂), 2.88–2.97 (м., 1H, C(4)H), 3.25 (с., 3H, CH₃O), 4.11–4.17 (м., 2H, OCH₂CH₃), 6.15 (с., 1H, CH_{аром.}), 6.54 (д., 1H, J=16.1, CH_{олефин.}), 7.22–7.29 (м., 5H, CH_{аром.}), 7.30–7.35 (м., 1H, CH_{аром.}), 7.68 (д., 1H, J=16.1, CH_{олефин.}). Масс-спектр, найдено: m/z 408.2165 [M + H]⁺, вычислено для C₂₅H₂₉NO₄: 408.2171.



Общая методика олефинирования N-замещенных гидрохиолин-6-карбальдегидов 2а-с по реакции Хорнера – Уодсворта – Эммонса

0,0018 Моль металлического натрия растворяли в 10 мл метанола, добавляли 0,0018 моль диметил(цианометил)фосфонат **7** кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин. В колбу вносили 0,0012 моль соответствующего N-замещенного гидрохиолин-6-карбальдегида **2а-с** и кипятили до завершения реакции (контроль по ТСХ). Реакционную смесь выливали в 50 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 88–89%.

(Е)-3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрил (4а). Выход 88%, Т. пл. 153–155°C.

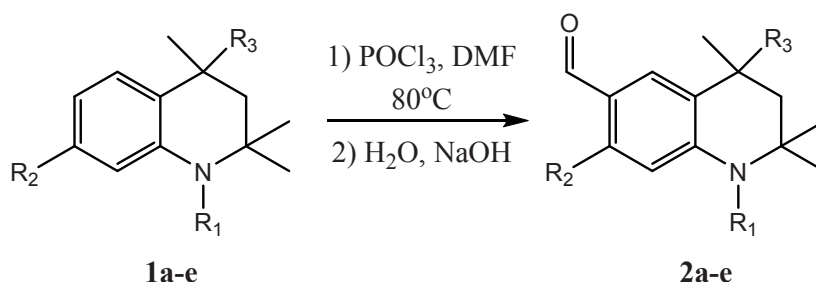
(Е)-3-(N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрил (4б). Выход 89%, Т. пл. 162–164°C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMCO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 1.25–1.27 (м., 6H, 2C(2)CH₃), 1.34–1.37 (д., 3H, J=6.6, C(4)CH₃), 1.62 (т., 1H, J=12.9, C(3)H₂), 1.88–1.93 (м, 1H, C(3)H₂), 2.91–2.97 (м., 1H, C(4)H), 4.34 и 4.79 (оба д., 2H, J=18.0, NCH₂), 5.99 (д., 1H, J=16.6, CH_{олефин}), 6.19 (д., 1H, J=8.7, CH_{аром.}), 7.11–7.15 (м., 1H, CH_{аром.}), 7.18–7.24 (м., 5H, CH_{аром.}), 7.28–7.33 (м., 1H, CH_{аром.}), 7.36 (д., 1H, J=16.6, CH_{олефин}). Масс-спектр, найдено: m/z 317.2016 [M + H]⁺, вычислено для C₂₂H₂₄N₂: 317.2013.

(Е)-3-(N-бензил-4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-

6-ил)акрилонитрил (4с). Выход 83%, Т. пл. 176–178°C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMCO-d_6) δ , м.д., (J, Гц): 0.72 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.25 (с., 3H, C(2)CH₃), 1.76 (с., 3H, C(4)CH₃), 2.19 (д., 1H, J=14.1, C(3)H₂), 2.62 (д., 1H, J=14.1, C(3)H₂), 4.49 и 4.61 (оба д., 2H, J=17.5, NCH₂), 6.05 (д., 1H, J=16.5, CH_{олефин}), 6.45 (д., 1H, J=8.9, CH_{аром.}), 7.13–7.23 (м., 5H, CH_{аром.}), 7.26–7.30 (м., 2H, CH_{аром.}), 7.33–7.38 (м., 3H, CH_{аром.}+CH_{олефин}), 7.48–7.52 (м., 1H, CH_{аром.}), 7.68 (д., 1H, J=1.7, CH_{аром.}). Масс-спектр, найдено: m/z 428.2020 [M + H]⁺, вычислено для C₂₈H₂₈N₂Cl: 428.2015.

Результаты и их обсуждение

Ранее было установлено, что взаимодействие N-алкилгидрохиолинов с комплексом Вильсмайера – Хаака протекает по 6 положению [13, 14]. Наряду с уже ранее изученными N-метил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегидом **2а** и N-бензил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегидом **2б**, нами были получены новые N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегид **2с**, N-ацетил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегид **2д** и N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегид **2е**. Реакцию проводили в среде сухого ДМФА с применением избытка хлорокиси фосфора при температуре 80°C. Выход продуктов реакции составил 77–85%.



- a:** R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ = H
b: R₁ = CH₂C₆H₅, R₂ = H, R₃ = H
c: R₁ = CH₂C₆H₅, R₂ = H, R₃ = 4-Cl-C₆H₄
d: R₁ = COCH₃, R₂ = OCH₃, R₃ = H
e: R₁ = COC₆H₅, R₂ = OCH₃, R₃ = H

77–85%

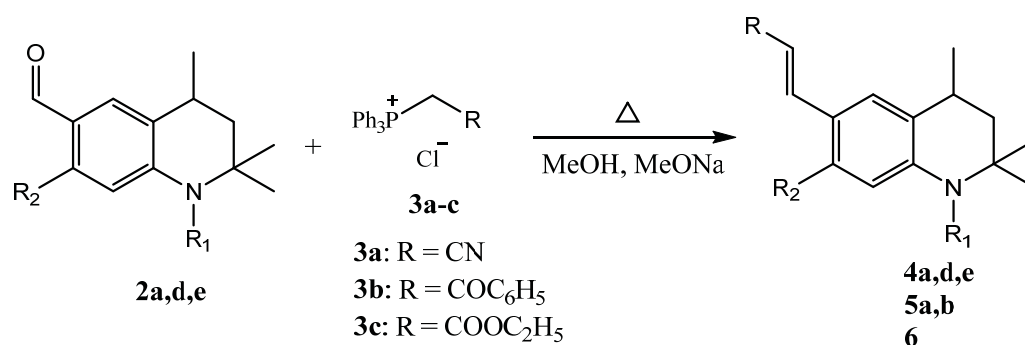


Состав и структура новых карбальдегидов **2с-е** подтверждены данными ВЭЖХ МС анализа и ^1H ЯМР спектроскопии. Так, в спектрах ^1H ЯМР для соединений **2с-е**, наряду с сигналами протонов соответствующих хинолиновых фрагментов, наблюдаются сигналы протонов альдегидных групп в области 9.65–10.27 м.д.

Карбонильное олефинирование полученных N-замещенных гидрохиолин-6-карбальдегидов проводили по реакции Виттига, используя в качестве олефинирующих агентов хлориды (цианометил)трифенилфосфина **3а**,

(2-оксо-2-фенилэтил)трифенилфосфина **3б** и (2-этокси-2-оксоэтил)трифенилфосфина **3с**.

Нами установлено, что взаимодействие гидрохиолин-6-карбальдегидов **2а,д,е** с солями трифенилалкилфосфония **3а-с** в среде кипящего метанола в присутствии избытка метилата натрия приводит к образованию новых N-замещенных 3-(2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрилов **4а,д,е**, 1-фенил-3-(2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)проп-2-ен-1-онов **5а,б** и этил 3-(N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилата **6**.



62-87%

2a: R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ = H

2d: R₁ = COCH₃, R₂ = OCH₃, R₃ = H

2e: R₁ = COC₆H₅, R₂ = OCH₃, R₃ = H

4a: R = CN, R₁ = CH₃, R₂ = H

4d: R = CN, R₁ = COCH₃, R₂ = OCH₃

4e: R = CN, R₁ = COC₆H₅, R₂ = OCH₃

5a: R = COC₆H₅, R₁ = CH₃, R₂ = H

5b: R = COC₆H₅, R₁ = COC₆H₅, R₂ = OCH₃

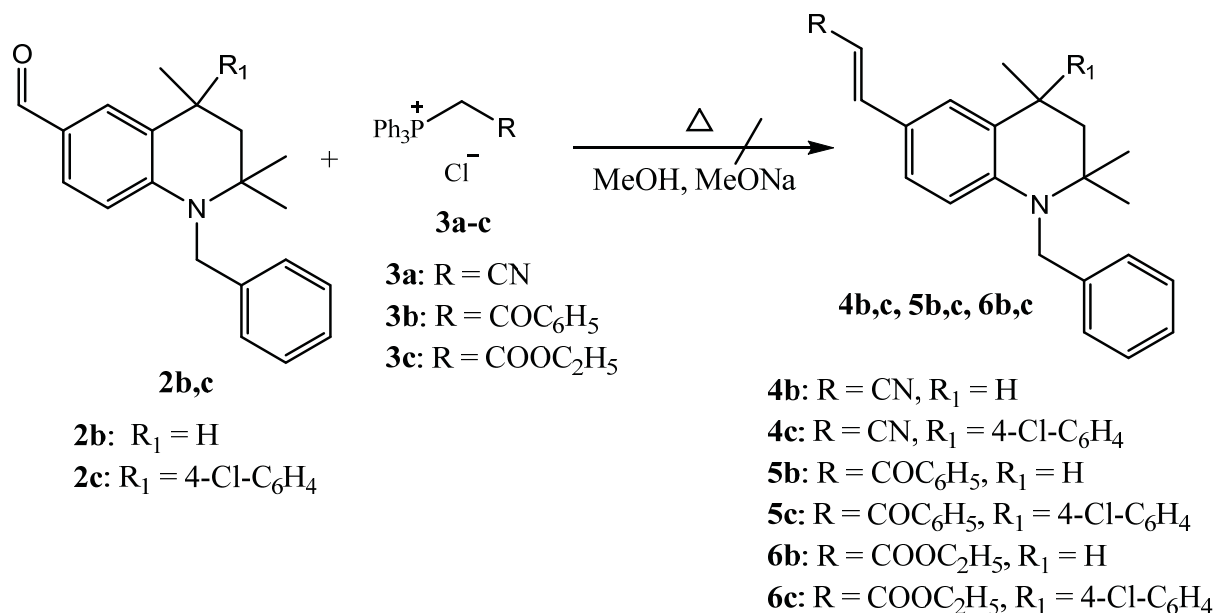
6: R = COOC₂H₅, R₁ = COC₆H₅, R₂ = OCH₃

При введении в реакцию N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегида **2б** и N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-карбальдегида **2с** с солями трифенилалкилфосфония **3а-с** наблюдалось образование многокомпонентных трудноразделимых смесей, из которых не удалось выделить целевые продукты конденсации. Это можно объяснить наличием активной метиленовой группы N-бензильного фрагмента.

В спектрах ^1H ЯМР соединений **4а,д,е** сигналы олефиновых протонов наблюдаются в виде дублетов при 5.65–6.01 м.д. с КССВ ~16.5 Гц и в области 7.24–7.40 м.д. в виде мультиплетов, наложенных на сигналы ароматических протонов. Для соединений **5а,б**

сигналы дублетов олефиновых протонов присутствуют при 7.65–7.87 м.д. с КССВ 16.0 Гц и в диапазоне 7.37–7.78 м.д., также наложенных на сигналы ароматических протонов. На ^1H ЯМР спектре соединения **6** сигналы олефиновых протонов имеют вид двух дублетов при 6.54 и 7.68 м.д. с КССВ 16.1 Гц. Значения констант спин-спиновой взаимодействия олефиновых протонов этих соединений свидетельствуют в пользу E-геометрии двойной связи.

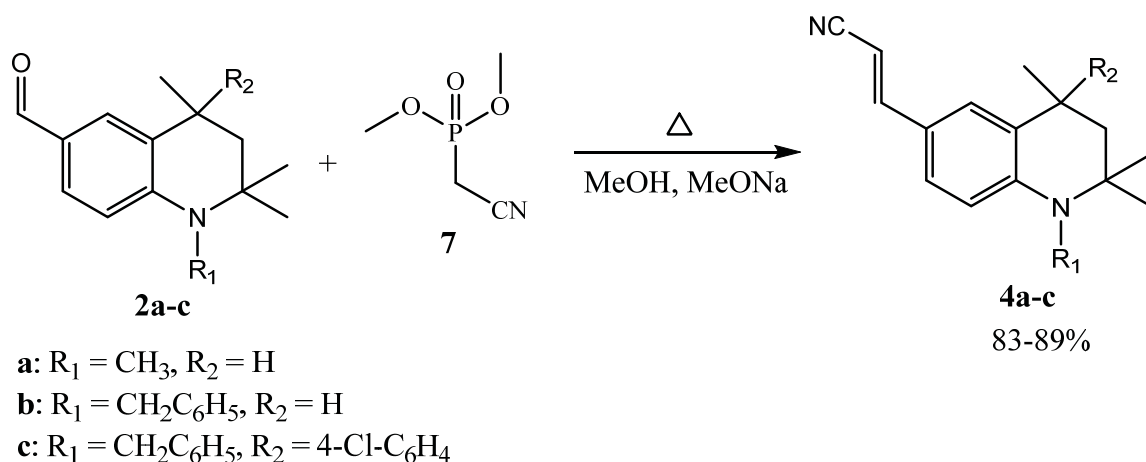
Достоинством реакции карбонильного олефинирования N-альдегидов по реакции Хорнера – Уодсворта – Эммонса является использование соединений пятивалентного фосфора. Карбанионы, получаемые из фосфонатов, являются более мягкими основаниями



по сравнению с илидами фосфора, получаемыми при депротонировании четвертичной соли фосфония. Диалкилфосфонаты, которые получают в качестве побочных продуктов реакции, легко удаляются при обработке водой. Такому способу олефинирования были подвергнуты N-метил- **2a**, N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидро-6-формилхинолин **2b** и N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидро-6-формилхинолин **2c**.

Установлено, что конденсация карбальдегидов **2a-c** с диметил(цианометил)фос-

фонатом **7** в среде кипящего метанола в присутствии метилата натрия приводила к образованию 3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрила **4a**, 3-(N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрила **4b**, 3-(N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-ил)акрилонитрила **4c** соответственно. Наблюдалось уменьшение времени реакции и значительное увеличение выхода продукта олефинирования **4a** по сравнению с методом Виттига.



Состав и структура соединений **4b,c** были подтверждены данными LCSM и 1H ЯМР анализов. Так, в 1H ЯМР спектрах соединений **4b,c** имеются характерные сигналы протонов при олефиновых атомах углерода в виде дуб-

летов при 5.99–6.05 м.д. с КССВ 16.5 Гц и в области 7.33–7.38 м.д. Исходя из значений констант спин-спиновой взаимодействия этих протонов, можно сделать предположение о E-конфигурации двойной связи.



Заключение

В рамках настоящего исследования были разработаны эффективные способы синтеза N-замещенных тетрагидрохиолин-6-карбальдегидов и их последующего олефинирования с использованием реакций Виттига и Хорнера – Уодсворта – Эммонса. В результате взаимодействия N-алкилгидрохиолинов с комплексом Вильсмайера – Хаака были получены N-замещенные тетрагидрохиолин-6-карбальдегиды **2a-e** с выходами 77–85%.

Олефинирование карбальдегидов **2a,d,e** по реакции Виттига с использованием трифенилалкилфосфониевых солей **3a-c** позволило синтезировать ряд новых производных тетрагидрохиолинов, включая N-замещенные (E)-3-(N-алкил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрилы **4a,d,e**, (E)-1-фенил-3-(2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)проп-2-ен-1-оны **5a,b**, этил (E)-3-(N-бензоил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилат **6**. Анализ спектров ¹H ЯМР синтезированных веществ свидетельствует об образовании продуктов олефинирования в форме E-изомеров.

Применение реакции Хорнера – Уодсворта – Эммонса для олефинирования карбальдегидов **2a-c** с использованием диметил(цианометил)фосфоната **7** позволило получить (E)-3-(N-метил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрил **4a**, (E)-3-(N-бензил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрил **4b**, (E)-3-(N-бензил-2,2,4-триметил-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-6-ил)акрилонитрила **4c** с аналогичной геометрией двойной связи.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования реакций Виттига и Хорнера – Уодсворта – Эммонса для синтеза новых производных тетрагидрохиолина.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Khadem S., Marles R. J. Tetrahydroquinoline-containing natural products discovered within the last decade: Occurrence and bioactivity // *Nat. Prod. Res.* 2023. Vol. 39, № 1. P. 182–194. <https://doi.org/10.1080/14786419.2023.2290688>
2. Tang G. L., Tang M. Ch., Song L. Q., Zhang Y. Biosynthesis of Tetrahydroisoquinoline Antibiotics // *Curr. Top. Med. Chem.* 2016. Vol. 16, № 15. P. 1717–1726. <https://doi.org/10.2174/1568026616666151012112329>
3. Deng T., Xin H., Luo X., Zhou Q., Wang Y., Hu Ch., Fu H., Xue W. Antifungal activity of chalcone derivatives containing 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and studies on them as potential SDH inhibitors // *Pest. Manag. Sci.* 2024. Vol. 81, № 3. P. 1251–1260. <https://doi.org/10.1002/ps.8524>
4. Zhang X., Yang Z., Xu H., Liu Y., Yang X., Sun T., Lu X., Shi F., Yang Q., Chen W., Duan H., Ling Y. Synthesis, antifungal activity, and 3D-QASR of novel 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives containing a pyrimidine ether scaffold as chitin synthase inhibitors // *J. Agric. Food Chem.* 2022. Vol. 70, № 30. P. 9262–9275. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c01348>
5. Alanazi N. M. M., Althobati I. O., El-Ossaily Y. A., Arafa W. A. A., El-Sayed M. Y., Altaieb H. A., Ahmed H. A., Tolba M. S. Green synthesis of some tetrahydroquinoline derivatives and evaluation as anticancer agents // *Arabial Journal of Chemistry.* 2022. Vol. 16, № 3. Art. 104543. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104543>
6. Ryczkowska M., Maciejewska N., Olszewski M., Witkowska M., Makowiec S. Tetrahydroquinolinone derivatives exert antiproliferative effect on lung cancer cells through apoptosis induction // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12. Art. 19076. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23640-9>
7. Ryczkowska M., Maciejewska N., Olszewski M., Witkowska M., Makowiec S. Design, synthesis, and biological evaluation of tetrahydroquinolinones and tetrahydroquinolines with anticancer activity // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12. Art. 9985. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13867-x>
8. Leal E. S., Pascual M. J., Adler N. S., Arrupe N., Merwaiss F., Giordano L., Fidalgo D., Alvarez D., Bollini M. Unveiling tetrahydroquinolines as promising BVDV entry inhibitors: Targeting the envelope protein // *Virology.* 2024. Vol. 590. Art. 109968. <https://doi.org/10.1016/j.virol.2023.109968>
9. Bedoya L. M., Abad M. J., Calonge E., Saavedra L. A., Gutierrez M., Kouznetsov V. V., Alcamí J., Bermejo P. Quinoline-based compounds as modulators of HIV transcription through NF-κB and Sp1 inhibition // *Antiviral Res.* 2010. Vol. 87, № 3. P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2010.06.006>
10. Chander S., Ashok P., Zheng Y. T., Wang P., Raja K. S., Taneja A., Murugesan S. Design, synthesis and *in vitro* evaluation of novel tetrahydroquinoline carbamates as HIV-1 RT inhibitor and their antifungal activity // *Bioorg. Chem.* 2016. Vol. 64. P. 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.12.005>
11. Goli N., Mainkar P. S., Kotapalli S. S., Ummanni T. K. R., Chandrasekhar S. Expanding the tetrahydroquinoline pharmacophore // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2017. Vol. 27, № 8. P. 1714–1720. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.02.077>



12. Kumar S., Engman L., Valgimigli L., Amorati R., Fumo M. G., Peduli G. F. Antioxidant profile of ethoxyquin and some of its S, Se, and Te analogues // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72, № 16. P. 6046–6055. <https://doi.org/10.1021/jo0705465>
 13. Manahelohe G. M., Potapov A. Y., Shikhaliev K. S. Synthesis of new hydroquinolinecarbaldehydes // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65, № 4. P. 1145–1147. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1427-7>
 14. Манахелохе Г. М. Синтез новых гетероциклических систем на основе формилгидрохинолинов : дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2015. 132 с.
- ## References
1. Khadem S., Marles R. J. Tetrahydroquinoline-containing natural products discovered within the last decade: Occurrence and bioactivity. *Nat. Prod. Res.*, 2023, vol. 39, no. 1, pp. 182–194. <https://doi.org/10.1080/14786419.2023.2290688>
 2. Tang G. L., Tang M. Ch., Song L. Q., Zhang Y. Biosynthesis of Tetrahydroisoquinoline Antibiotics. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2016, vol. 16, no. 15, pp. 1717–1726. <https://doi.org/10.2174/1568026616666151012112329>
 3. Deng T., Xin H., Luo X., Zhou Q., Wang Y., Hu Ch., Fu H., Xue W. Antifungal activity of chalcone derivatives containing 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and studies on them as potential SDH inhibitors. *Pest. Manag. Sci.*, 2024, vol. 81, no. 3, pp. 1251–1260. <https://doi.org/10.1002/ps.8524>
 4. Zhang X., Yang Z., Xu H., Liu Y., Yang X., Sun T., Lu X., Shi F., Yang Q., Chen W., Duan H., Ling Y. Synthesis, antifungal activity, and 3D-QASR of novel 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives containing a pyrimidine ether scaffold as chitin synthase inhibitors. *J. Agric. Food Chem.*, 2022, vol. 70, no. 30, pp. 9262–9275. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c01348>
 5. Alanazi N. M. M., Althobati I. O., El-Ossaily Y. A., Arafa W. A. A., El-Sayed M. Y., Altaieb H. A., Ahmed H. A., Tolba M. S. Green synthesis of some tetrahydroquinoline derivatives and evaluation as anticancer agents. *Arabial Journal of Chemistry*, 2022, vol. 16, no. 3, art. 104543. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104543>
 6. Ryczkowska M., Maciejewska N., Olszewski M., Witkowska M., Makowiec S. Tetrahydroquinolinone derivatives exert antiproliferative effect on lung cancer cells through apoptosis induction. *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, art. 19076. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23640-9>
 7. Ryczkowska M., Maciejewska N., Olszewski M., Witkowska M., Makowiec S. Design, synthesis, and biological evaluation of tetrahydroquinolinones and tetrahydroquinolines with anticancer activity. *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, art. 9985. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13867-x>
 8. Leal E. S., Pascual M. J., Adler N. S., Arrupe N., Merwaiss F., Giordano L., Fidalgo D., Alvarez D., Bollini M. Unveiling tetrahydroquinolines as promising BVDV entry inhibitors: Targeting the envelope protein. *Virology*, 2024, vol. 590, art. 109968. <https://doi.org/10.1016/j.virol.2023.109968>
 9. Bedoya L. M., Abad M. J., Calonge E., Saavedra L. A., Gutierrez M., Kouznetsov V. V., Alcamí J., Bermejo P. Quinoline-based compounds as modulators of HIV transcription through NF-κB and Sp1 inhibition. *Antiviral Res.*, 2010, vol. 87, no. 3, pp. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2010.06.006>
 10. Chander S., Ashok P., Zheng Y. T., Wang P., Raja K. S., Taneja A., Murugesan S. Design, synthesis and in-vitro evaluation of novel tetrahydroquinoline carbamates as HIV-1 RT inhibitor and their antifungal activity. *Bioorg. Chem.*, 2016, vol. 64, pp. 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.12.005>
 11. Goli N., Mainkar P. S., Kotapalli S. S., Ummanni T. K. R., Chandrasekhar S. Expanding the tetrahydroquinoline pharmacophore. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, vol. 27, no. 8, pp. 1714–1720. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.02.077>
 12. Kumar S., Engman L., Valgimigli L., Amorati R., Fumo M. G., Peduli G. F. Antioxidant profile of ethoxyquin and some of its S, Se, and Te analogues. *J. Org. Chem.*, 2007, vol. 72, no. 16, pp. 6046–6055. <https://doi.org/10.1021/jo0705465>
 13. Manahelohe G. M., Potapov A. Y., Shikhaliev K. S. Synthesis of new hydroquinolinecarbaldehydes. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, no. 4, pp. 1145–1147. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1427-7>
 14. Manakhelokhe G. M. *Synthesis of New Heterocyclic Systems Based on Formyl Hydroquinoline*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Voronezh, 2015. 132 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 25.02.2025; одобрена после рецензирования 05.03.2025;
принята к публикации 12.03.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 25.02.2025; approved after reviewing 05.03.2025;
accepted for publication 12.03.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 137–142
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 137–142
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-137-142>, EDN: DNIXYR

Научная статья.
УДК 547.725+547.831.8

Новый вариант реакции Фридлендера в синтезе 7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-b]хинолин-5-онов



И. С. Зотова , Я. Ю. Куличихина, Ю. А. Ковыгин

Воронежский государственный университет, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Зотова Ирина Сергеевна, магистрант кафедры органической химии, zotova@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0009-0007-3179-5351>

Куличихина Яна Юрьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии, shmoylovay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0818-9920>

Ковыгин Юрий Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, kovygin@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5286-2874>

Аннотация. Гидрированные производные акридина проявляют различные виды биологической активности – известны их антибактериальные, противоопухолевые, противовирусные, психоактивные свойства. На примере гетероаналогов такрина – известного ингибитора холинэстераз, показано, что замена в полициклических системах бензольного кольца на пятичленный гетероцикл приводит к уменьшению токсичности препарата, однако не изменяет базовую физиологическую активность. Таким образом, синтез гетероаналогов известных бензаннелированных систем является актуальной задачей. Данная работа посвящена разработке эффективных подходов к синтезу некоторых новых фуоротетрагидрохинолинов на базе конденсации 2-амино-3-цианофуранов с карбонильными соединениями. Предложена перспективная модификация реакции Фридлендера, предполагающая использование в качестве субстрата препаративно доступных циклогексан-1,3-дионон. Разработан двухступенчатый однореакторный способ синтеза фуорохинолин-5-онов, подходящий для прекурсоров, чувствительных к кислотам. Выявлено, что взаимодействие 2-амино-3-циано-5-арилфурана с 5-арил- и 5-гетарилциклогексан-1,3-дионон при катализе четырёххлористым оловом приводит к образованию 2-арил-4-амино-7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-b]хинолин-5-онов. Продукты образуются со средними выходами (50–60%). Установлено, что в условиях съёмки спектров ЯМР (ДМСО-d₆, 300K) соединения существуют в таутомерной форме 4-имино-2,7-диарил-6,7,8,9-тетрагидрофуоро[2,3-b]хинолин-5-она. Показано, что при нагревании в толуоле 2-амино-3-циано-5-арилфуранов с замещёнными циклогексан-1,3-дионон с азеотропной отгонкой воды в присутствии толуолсульфокислоты образуются соответствующие основания Шиффа, циклизующиеся только при нагревании с четырёххлористым оловом. Установлено, что при взаимодействии 2-амино-3-циано-5-арилфурана с камфорой как при катализе толуолсульфокислотой, так и в присутствии хлорного олова, конденсации интермедиата в ожидаемый 8,10,10-триметил-2-арил-5,6,7,8-тетрагидро-5,8-метанофуоро[2,3-b]хинолин-4-амин не происходит. Состав и строение синтезированных соединений были подтверждены с применением методов ИК- и ЯМР-¹H спектроскопии.

Ключевые слова: аминокцианофуран, фуорохинолины, циклогександионы, реакция Фридлендера

Для цитирования: Зотова И. С., Куличихина Я. Ю., Ковыгин Ю. А. Новый вариант реакции Фридлендера в синтезе 7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-b]хинолин-5-онов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 137–142. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-137-142>, EDN: DNIXYR

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

Article

A new variant of the Friedlander reaction in the synthesis of 7,8-dihydro-6H-furo[2,3-b]quinolin-5-ones

I. S. Zotova , Ya. Yu. Kulichikhina, Yu. A. Kovygin

Voronezh State University, 1 University Square, Voronezh 394018, Russia

Irina S. Zotova, zotova@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0009-0007-3179-5351>

Yana Yu. Kulichikhina, shmoylovay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0818-9920>

Yuri A. Kovygin, kovygin@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5286-2874>

Abstract. Hydrogenated derivatives of acridine exhibit various types of biological activity – their antibacterial, antitumor, antiviral, psychoactive properties are known. Using the example of heteroanalogs of tacrine, a known cholinesterase inhibitor, it is shown that the replacement of the benzene ring in polycyclic systems with a five-membered heterocycle leads to a decrease in the toxicity of the drug, but does not



change the basic physiological activity. Thus, the synthesis of heteroanalogues of known benzannelated systems is an urgent task. This work is devoted to the development of effective approaches to the synthesis of some new furotetrahydroquinolines based on the condensation of 2-amino-3-cyanofurans with carbonyl compounds. A promising modification of the Friedlander reaction is proposed, which involves the use of preparatively available cyclohexane-1,3-diones as a substrate. A two-step one-pot method for the synthesis of furoquinoline-5-ones is developed, suitable for precursors sensitive to acids. It was found that the interaction of 2-amino-3-cyano-5-aryl- and 5-hetarylcyclohexane-1,3-diones under tin tetrachloride catalysis leads to the formation of 2-aryl-4-amino-7,8-dihydro-6H-furo[2,3-b]quinolin-5-ones. The products are formed in medium yields (50–60%). It has been established that under the conditions of recording NMR spectra (DMSO-d₆, 300K), the compounds exist in the tautomeric form of 4-imino-2,7-diaryl-6,7,8,9-tetrahydrofuro[2,3-b]quinolin-5-one. It has been shown that heating 2-amino-3-cyano-5-aryl- and 5-hetarylcyclohexane-1,3-diones in toluene with azeotropic distillation of water in the presence of toluenesulfonic acid formed the corresponding Schiff bases, which cyclized only upon heating with tin tetrachloride. It has been established that during the interaction of 2-amino-3-cyano-5-aryl- and 5-hetarylcyclohexane-1,3-diones with camphor, both under catalysis by toluenesulfonic acid and in the presence of tin chloride, condensation of the intermediate into the expected 8,10,10-trimethyl-2-aryl-5,6,7,8-tetrahydro-5,8-methanofuro[2,3-b]quinoline-4-amine did not occur. The composition and structure of the synthesized compounds has been confirmed using IR and NMR-1H spectroscopy.

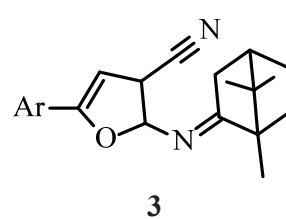
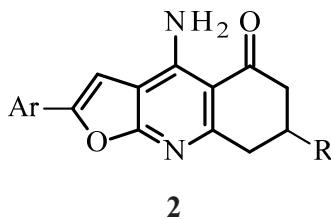
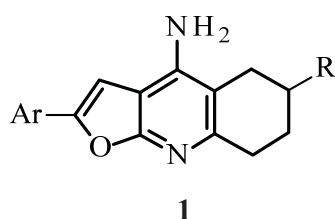
Keywords: aminocyanofuran, furoquinolines, cyclohexanediones, Friedlander reaction

For citation: Zotova I. S., Kulichikhina Ya. Yu., Kovygin Yu. A. A new variant of the Friedlander reaction in the synthesis of 7,8-dihydro-6H-furo[2,3-b]quinolin-5-ones. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 137–142 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-137-142>, EDN: DNIXYR

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

Введение

Биологические свойства хинолинов и их аннелированных производных привлекают внимание исследователей уже довольно длительное время. Хинолиновая матрица входит в состав антималярийных препаратов, во врачебную практику введено использование разнообразных производных 4-аминохинолина, обладающих преимущественно иммунодепрессивным действием. Производное акридина – такрин, ингибитор холинэстераз, применяется в терапии синдрома Альцгеймера. Синтезировано несколько аналогов такрина, систем фуру-, тиено-, пирроло- и пиазолотетрагидрохинолинов, проявивших разнообразную биологическую активность [1–7].



В ходе усовершенствования методики, нами был исследован двухступенчатый протокол процесса, заключающийся в синтезе линейно сочленённого интермедиата, с последующей циклизацией его в целевую структуру. Также нами была предпринята попытка ввести во взаимодействие с 2-амино-3-цианофуранами пространственно затруднённый кетон – камфору.

Применение в синтезе фуротетрагидрохинолинов нашёл предложенный авторами работ [2, 4] вариант реакции Фридлендера, заключающийся в нагревании о-аминонитрилов с циклическими кетонами в присутствии хлористого алюминия. Нами предложен усовершенствованный вариант данной методики с использованием в качестве катализатора более удобного в работе жидкого хлорного олова. Осуществлена конденсация 2-амино-3-цианофуранов с различными циклическими карбонильными соединениями, приводящая к получению 2-арил-5,6,7,8-тетрагидрофуру[2,3-б]хинолин-4-аминов (**1**), а также новых 4-амино-2,7-диарил(2-арил-7-гетарил)-5,6,7,8-тетрагидрофуру[2,3-б]хинолин-5-онов (**2**), перспективных в плане физиологической активности.

Установлено, что продуктом реакции является 5-фенил-2-(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-2-иламино)-фуран-3-карбонитрил (**3**), не претерпевающий дальнейшей циклизации в тетрагидрохинолин.

Структура синтезированных соединений подтверждена с применением методов инфракрасной спектроскопии, ЯМР ¹H.



Материалы и методы

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX (рабочая частота прибора – 500 МГц) с использованием ДМСО- d_6 в качестве растворителя, внутренний стандарт – тетраметилсилан. ИК-спектры регистрировались при помощи ИК-фурье-спектрометра Vertex 70. Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP30. Контроль индивидуальности реагентов и полученных соединений, а также качественный анализ реакционных смесей осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F $_{254}$; элюенты – чистые растворители и их смеси в различных соотношениях. Проявление хроматограмм осуществлялось при УФ-облучении и в парах иода.

Общая методика синтеза 2-арил-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-4-аминов (1аа', 1аb', 1bб'), 4-амино-2,7-диарил-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-5-онов (2аа', 2bб', 2bс', 2сс', 2ад')

2-Амино-5-арил-3-цианофуран (0,01 моль) и соответствующий циклический кетон либо 5-арилциклогексан-1,3-дион (0,01 моль) нагревают в толуоле (30 мл) до растворения компонентов. К раствору добавляют двукратный мольный избыток хлорного олова (5,22 г, 0,02 моль). Реакционную массу кипятят 1,5–2 ч, охлаждают и сливают растворитель. Стеклообразный остаток промывают водным раствором карбоната натрия и обрабатывают этилацетатом (50 мл). Образующиеся при стоянии кристаллы отфильтровывают и сушат. Сырой 4-амино-2,7-диарил-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-5-он кристаллизуют из смеси этилацетат/ДМФА в соотношении 10:1

2-Фенил-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-4-амин (1аb'). Выход: 60%, $T_{\text{пл.}}$ 228–230° С. Спектр ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 1.75–1.90 (м., 2H, CH $_2$); 1.85–2.90 (м., 4H, CH $_2$); 7.43–7.47 (м., 1H, Ar); 7.52–7.57 (м., 2H, Ar); 7.71–7.75 (м., 2H, Ar); 7.95 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 8.20 (уш.с., 2H, NH $_2$).

6-Метил-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-4-амин (1аа'). Выход: 60%, $T_{\text{пл.}}$ 229–231° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 1.09–1.12 (д., $J=6.4$, 3H, CH $_3$); 1.38–1.47 (м., 1H, CH $_2$); 1.75–1.90 (м., 2H, CH $_2$); 1.88–2.03 (м., 2H, CH $_2$); 2.61–2.67 (м., 1H,

CH $_2$); 2.85–2.96 (м., 2H, CH $_2$); 7.43–7.47 (м., 1H, Ar); 7.52–7.57 (м., 2H, Ar); 7.71–7.74 (м., 2H, Ar); 7.72 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 8.20 (уш.с., 2H, NH $_2$).

6-Метил-2-(2-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-4-амин (1ба'). Выход: 65%, $T_{\text{пл.}}$ 231–233° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 1.10–1.13 (д., $J=6.4$, 3H, CH $_3$); 1.40–1.48 (м., 1H, CH $_2$); 1.89–1.94 (м., 2H, CH $_2$); 1.97–2.05 (м., 2H, CH $_2$); 2.63–2.69 (м., 1H, CH $_2$); 2.73–2.95 (м., 2H, CH $_2$); 7.45–7.50 (м., 1H, Ar); 7.53–7.58 (м., 1H, Ar); 7.65–7.68 (м., 1H, Ar); 7.86–7.89 (м., 1H, Ar); 8.09 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 8.25 (уш.с., 2H, NH $_2$).

4-Амино-2-фенил-7-(*n*-толил)-7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-*b*]хинолин-5-он (2аа'). Выход: 60%, $T_{\text{пл.}}$ 242–244° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 2.32 (с., 3H, CH $_3$); 2.64–2.70 (м., 1H, CH $_2$ (8)); 3.00 (дд., 1H, $J=16.4$, $J=12.5$, CH $_2$ (6)); 3.01–3.06 (м., 1H, CH $_2$ (8)); 3.26 (м., 1H, $J=16.3$, $J=11.8$, CH $_2$ (6)); 3.63–3.70 (м., 1H, CH); 7.13–7.17 (м., 1H, Ar); 7.18–7.23 (м., 2H, Ar); 7.36–7.42 (м., 2H, Ar); 7.49–7.54 (м., 2H, Ar); 7.59 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 7.74–7.78 (м., 2H, Ar); 8.05 (уш.с., 1H, NH); 9.12 (уш.с., 1H, NH).

4-Амино-2-(2-хлорфенил)-7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-*b*]хинолин-5-он (2bб'). Выход: 65%, $T_{\text{пл.}}$ 228–230° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 1.98–2.07 (м., 2H, CH $_2$ (7)); 2.62 (т., 2H, $J=6.2$, CH $_2$ (8)); 2.99 (т., 2H, $J=6.1$, CH $_2$); 7.40–7.45 (м., 1H, Ar); 7.50–7.54 (м., 1H, Ar); 7.61–7.64 (м., 1H, Ar); 7.92–7.94 (м., 1H, Ar); 8.03 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 8.33 (уш.с., 1H, NH); 9.22 (уш.с., 1H, NH).

4-Амино-2-(2-хлорфенил)-7-фенил-7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-*b*]хинолин-5-он (2bс'). Выход: 48%, $T_{\text{пл.}}$ 234–236° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 2.74–2.80 (м., 1H, CH $_2$ (8)); 3.03 (дд., 1H, $J=15.5$, $J=12.1$, CH $_2$ (5)); 3.11–3.18 (м., 1H, CH $_2$ (8)); 3.32 (дд., 1H, $J=16.4$, $J=11.4$, CH $_2$ (6)); 3.46–3.55 (м., 1H, CH); 7.23–7.28 (м., 1H, Ar); 7.33–7.45 (м., 5H, Ar); 7.49–7.54 (м., 1H, Ar); 7.62–7.65 (м., 1H, Ar); 7.93–7.96 (м., 1H, Ar); 8.05 (с., 1H, CH $_{\text{фуран}}$); 8.35 (уш.с., 1H, NH); 9.20 (уш.с., 1H, NH).

4-Амино-7-(*n*-толил)-2-фенил-7,8-дигидро-6H-фуоро[2,3-*b*]хинолин-5-он (2сс'). Выход: 60%, $T_{\text{пл.}}$ 243–245° С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 2.31 (с., CH $_3$); 2.64–2.70 (м., 1H, CH $_2$ (8)); 3.02 (дд., 1H, $J=12.5$, $J=6.6$, CH $_2$ (6)); 3.03–3.08 (м., 1H, CH $_2$ (6));



3.28 (дд., 1H, $J=16.4$, $J=11.9$, $\text{CH}_2(6)$); 3.64–3.72 (м., 1H, CH); 7.13–7.18 (м., 1H, Ar); 7.19–7.23 (м., 2H, Ar); 7.37–7.43 (м., 2H, Ar); 7.50–7.54 (м., 2H, Ar); 7.62 (с., 1H, $\text{CH}_{\text{фуран}}$); 7.74–7.78 (м., 2H, Ar); 8.22 (уш.с., 1H, NH); 9.18 (уш.с., 1H, NH).

4-Амино-7-(4-этоксифенил)-2-фенил-7,8-дигидро-6H-фуро[2,3-b]хинолин-5-он (2ad'). Выход: 42%, $T_{\text{пл}}$ 230–232° С. Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 1.31 (т., $J=6.9$, CH_3); 2.70–2.76 (м., 1H, $\text{CH}_2(8)$); 2.97 (дд., 1H, $J=16.5$, $J=12.0$, $\text{CH}_2(6)$); 3.08–3.14 (м., 1H, CH_2); 3.26 (дд., 1H, $J=16.3$, $J=11.3$, $\text{CH}_2(6)$); 3.39–3.47 (м., 1H, CH); 4.00 (кв., $J=6.9$, 2H, O- CH_2); 6.87–6.91 (м., 2H, Ar); 7.26–7.30 (м., 2H, Ar); 7.38–7.42 (м., 1H, Ar); 7.49–7.54 (м., 2H, Ar); 7.62 (с., 1H, $\text{CH}_{\text{фуран}}$); 7.74–7.77 (м., 2H, Ar); 8.22 (уш.с., 1H, NH); 9.15 (уш.с., 1H, NH).

Синтез 4-амино-2-(2-хлорфенил)-7-(2-тиенил)-7,8-дигидро-6H-фуро[2,3-b]хинолин-5-она (2be')

5-Тиенилциклогексан-1,3-дион (0,01 моль) и 2-амино-5-(2-хлорфенил)-3-цианофуран (0,01 моль) в 30 мл толуола в присутствии толуолсульфокислоты нагревают с насадкой Дина – Старка в течение 2 ч. Далее в реакционную смесь добавляют двукратный избыток хлорного олова (5,22 г, 0,02 моль), кипятят ещё 2–3 ч. Сливают толуол, остаток промывают водным раствором соды и обрабатывают этилацетатом. Образующиеся при стоянии кристаллы отфильтровывают и сушат. Очистка 4-амино-2,7-диарил-5,6,7,8-тетрагидрофуро[2,3-b]хинолин-5-она осуществляется перекристаллизацией из смеси этилацетат/ДМФА в соотношении 10:1.

Выход: 50%. $T_{\text{пл}}$ 242–244° С. Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 2.94 (дд., 2H, $J=16.5$, $J=9.7$, $\text{CH}_2(8)$); 3.00 (дд., 2H, $J=16.3$, $J=4.2$, $\text{CH}_2(6)$); 3.26 (дд., 1H, $J=16.3$, $J=9.6$, $\text{CH}_2(8)$); 3.35 (дд., 1H, $J=16.3$, $J=3.6$, $\text{CH}_2(6)$); 3.77–3.84 (м., 1H, CH); 6.95–7.05 (м., 2H, Ar); 7.37–7.39 (м., 2H, Ar); 7.49–7.54 (м., 1H, Het); 7.61–7.64 (м., 1H, Het); 7.93–7.97 (м., 1H, Het); 8.01 (с., 1H, $\text{CH}_{\text{фуран}}$); 8.25 (с., 1H, NH); 9.12 (с., 1H, NH).

Синтез 2-(2-хлорфенил)-6-(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-иламино)-фуран-3-карбонитрила (3)

2-амино-5-(2-хлорфенил)-3-цианофуран (0,01 моль) и камфору (0,01 моль) в 30 мл то-

луола в присутствии толуолсульфокислоты (0,5 г) нагревают с насадкой Дина – Старка 2 ч. Толуол отгоняют, продукт экстрагируют из остатка петролейным эфиром.

Выход: 60%. $T_{\text{пл}}$ 240–242° С. Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , 300K, δ , м.д.) 0.80 (с., 3H, CH_3); 0.98 (с., 3H, CH_3); 1.03 (с., 3H, CH_3); 1.32–1.42 (м., 2H, CH_2); 1.80–1.91 (м., 2H, CH_2); 2.10 (т., 1H, $J=4.1$, CH); 2.49–2.52 (м., 1H, CH_2); 2.89–2.95 (м., 1H, CH_2); 7.39–7.44 (м., 1H, Ar); 7.47–7.50 (м., 1H, Ar); 7.51 (с., 1H, $\text{CH}_{\text{фуран}}$); 7.58–7.61 (м., 1H, Ar); 7.81–7.84 (м., 1H, Ar).

ИК: 2232,97 cm^{-1} (CN), 1641,67 cm^{-1} (C=N).

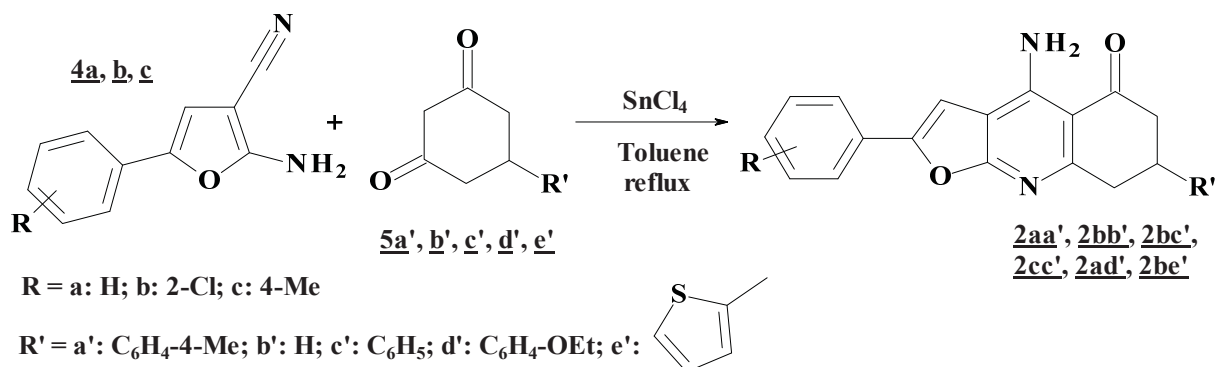
Результаты и их обсуждение

В настоящей работе представлены данные по синтезу новых фуротетрагидрохинолинов с помощью модифицированной реакции Фридлендера. В рамках данного синтетического подхода осуществлена конденсация 2-амино-5-арил-3-цианофуранов с различными циклическими карбонильными соединениями.

Для конденсации 2-амино-5-арил-3-цианофуранов **4a,b** с циклогексаноном и его производными реагенты нагревались в толуоле с двукратным мольным избытком SnCl_4 . После окончания реакции, удаления растворителя и нейтрализации продукты выделяли из реакционной массы обработкой этилацетатом. Таким образом нами был получен ряд 2-арил-5,6,7,8-тетрагидрофуро[2,3-b]хинолин-4-аминов **1aa'**, **1ab'**, **1bb'**.

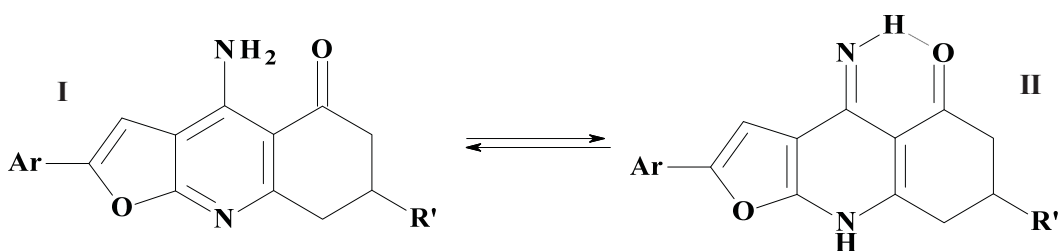
Для получения 4-амино-2,7-диарил-5,6,7,8-тетрагидрофуро[2,3-b]хинолин-5-онов (**2aa'**, **2bb'**, **2bc'**, **2cc'**, **2ad'**), 4-амино-2-(2-хлорфенил)-7-(2-тиенил)-7,8-дигидро-6H-фуро[2,3-b]хинолин-5-она **2be'** были введены во взаимодействие 2-амино-5-арил-3-цианофураны **4a-c** и препаративно доступные димедоны **5a'-e'**. После растворения исходных реагентов при нагревании в толуоле, к раствору добавляли хлорное олово и кипячение продолжалось ещё 2–4 ч. По окончании выделения HCl толуол удаляли, а стеклообразный остаток в колбе промывали раствором карбоната натрия и заливали этилацетатом для кристаллизации.

Структура полученных соединений подтверждается данными ^1H -ЯМР-спектроскопии.



В спектре полученных соединений присутствуют двойные дублеты диастереотропных протонов положения 6 фурухинолиновой системы в области 2.9–3.3 м.д, характерный мультиплет третичного протона CH(7) при 3.4–3.7 м.д. Протоны метиленовой группы CH₂(8) дают однопротонные системы сигналов протонов сложной мультиплетности. Обращает на себя внимание также расщепление сигнала аминогруппы, характерного для фурухинолинов **1** на два

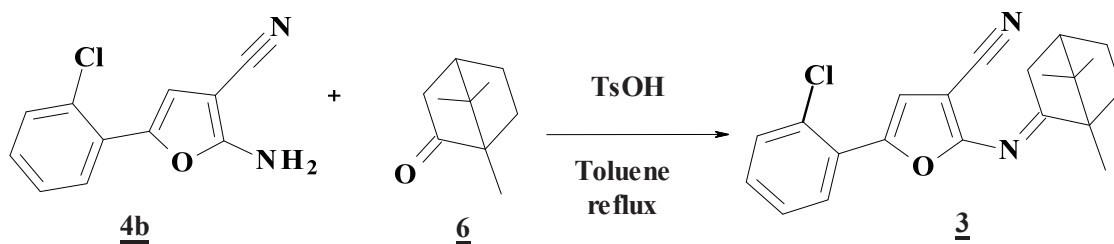
уширенных синглетов в области 8.0–9.5. Два последних факта позволяют утверждать, что синтезированные фурухинолины существуют в квазихиноидной таутомерной форме 4-имино-2,7-диарил-6,7,8,9-тетрагидрофуру[2,3-*b*]хинолин-5-она **II**, стабилизированной водородной связью иминной и карбонильной групп. В таутомере **I** протон аминогруппы, очевидно, обладает недостаточной подвижностью для образования водородной связи.



При введении в реакцию циклогексан-1,3-дионов, содержащих гетероциклический фрагмент, выходы целевых фурухинолинов не превышали 10%. Поэтому превращение 5-тиенилциклогексан-1,3-диона было осуществлено в двухстадийном одnoreакторном варианте. На первой стадии происходило образование линейно сочленённого азометина, для чего реагенты нагревались в толуоле с азеотропной отгонкой воды в присутствии толуолсульфокислоты. В дальнейшем к реакционной массе добавляли двукратный мольный избыток хлорного олова и кипятили для завершения циклизации.

Такая модификация позволила существенно увеличить выход 4-амино-2-арил-7-(2-тиенил)-7,8-дигидро-6H-фуру[2,3-*b*]хинолин-5-она **2be'**. Реализация данного протокола взаимодействия может указывать на порядок стадий в маршруте реакции. Очевидно, взаимодействие начинается с нуклеофильной атаки аминогруппой карбонильного фрагмента, а образующийся интермедиат в присутствии более сильной кислоты циклизуется с участием циано- и метиленовой групп.

При введении в реакцию с 2-амино-5-арил-3-цианофураном камфоры образования фурухинолиновой матрицы не происходит.





Установлено, что при кипячении реагентов **4b** и **6** в толуоле в присутствии каталитических количеств *пара*-толуолсульфокислоты образуется основание Шиффа **3**, не вступающее в следующую стадию с образованием фуранте-трагидрохинолинона при добавлении хлорида олова. По данным ЯМР-1H спектроскопии, соединение существует в таутомерной форме азометина, поскольку отсутствует сигнал протона аминогруппы, метиленовые группы представлены тремя характерными мультиплетами при 1.39–1.49 м.д., 1.80–1.91 м.д., 2.49–2.56 м.д. соответственно. Кроме того, в ИК-спектре выделенного аддукта наблюдается интенсивная полоса поглощения 2232,97 см⁻¹, указывающая на наличие цианогруппы. Мы связываем отсутствие циклизации 2-(2-хлорфенил)-6-(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ениламино)-фуран-3-карбонитрила в искомым 8,10,10-триметил-2-хлорфенил-5,6,7,8-тетрагидро-5,8-метанфуоро[2,3b]хинолин-4-амин с низкой реакционной способностью метиленового звена промежуточного соединения **3**.

Заключение

Установлено, что взаимодействие 2-амино-3-циано-5-арилфурана с арилциклогексан-1,3-дионами в толуоле при катализе SnCl₄ приводит к образованию 4-имино-2,7-диарил-6,7,8,9-тетрагидрофуоро[2,3b]хинолин-5-онов.

Показано, что реакция 2-амино-3-циано-5-арилфуранов с 5-арилциклогексан-1,3-дионами в толуоле при катализе *p*-толуолсульфокислотой с азеотропной отгонкой воды образуются промежуточные 5-(2-арил)-2-((3-оксо-5-арилциклогексиден)амино)-3-цианофураны, циклизующиеся в 4-имино-2,7-диарил-6,7,8,9-тетрагидрофуоро[2,3b]хинолин-5-оны только при нагревании с четырёххлористым оловом.

Установлено, что при взаимодействии 2-амино-3-циано-5-арилфурана с камфорой как при катализе толуолсульфокислотой, так и в присутствии хлорного олова, конденсации 2-(2-хлорфенил)-6-(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ениламино)-3-

цианофурана в ожидаемый 8,10,10-триметил-2-арил-5,6,7,8-тетрагидро-5,8-метанфуоро[2,3b]хинолин-4-амин не происходит.

Список литературы / References

1. Sirakanyan S. N., Geronikaki A., Spinelli D., Hakobian E. K., Kartsev V. G., Petrou A., Hovakimyan A. A. Synthesis and antimicrobial activity of new amino derivatives of pyrano[4'':3'':4',5']pyrido[3',2':4,5]thieno[3,2-d]pyrimidine. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 2018, vol. 90, no. 2, pp. 1043–1057. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170798>
2. Martins C., Carreirasa M. C., Leon R., Rios C. de los, Bartolini M., Andrisano V., Iriepa I., Moraleda I., Gálvez E., García M., Egea J., Samadi A., Chioua M., Marco-Contelles J. Synthesis and biological assessment of diversely substituted furo [2, 3-b] quinolin-4-amine and pyrrolo [2, 3-b] quinolin-4-amine derivatives, as novel tacrine analogues. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 46, no. 12, pp. 6119–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.09.038>
3. Huang A. C., Chung J.-G., Kuo S.-C., Lu H.-F., Lin T.-P. Synthesis and cytotoxic activity of certain 2, 3, 4, 9-tetrahydrofuro [2, 3-b] quinolin-3, 4-dione and ethyl 2-(substituted aniline)-4-oxo-4, 5-dihydrofuran-3-carboxylate derivatives in murine leukemia WEHI-3 cells. *In Vivo*, 2007, vol. 21, no. 2, pp. 227–236.
4. Marco J. L., Ríos C., Carreiras M. C., Baños J. E., Badia A., Vivas N. M. Synthesis and acetylcholinesterase/butyrylcholinesterase inhibition activity of 4-amino-2, 3-diaryl-5, 6, 7, 8-tetrahydrofuro (and thieno)[2, 3-b]-quinolines, and 4-amino-5, 6, 7, 8, 9-pentahydro-2, 3-diphenylcyclohepta [e] furo (and thieno)-[2, 3-b] pyridines. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.*, 2002, vol. 335, no. 7, pp. 347–353. [https://doi.org/10.1002/1521-4184\(200209\)335:7<347::AID-ARDP347>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-4184(200209)335:7<347::AID-ARDP347>3.0.CO;2-G)
5. Suzuki N. Synthesis of antimicrobial agents. V. Synthesis and antimicrobial activities of some heterocyclic condensed 1, 8-naphthyridine derivatives. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1980, vol. 28, no. 3, pp. 761–768. <https://doi.org/10.1248/cpb.28.761>
6. Patent. Hoechst-Roussel Pharmaceuticals, Inc. EP 0 258 755 B1. *Alpha-alkyl-4-amino-3-quinoline-methanols and 1-(4-alkylamino-3-quinolinyl) alkanones, a process for their preparation and their use as medicaments* / R. C. Effland, J. T. Klein. Date of publication: 11.09.91.
7. Rios C., Marco J. L., Carreiras M. D. C., Chinchon P. M., Garcia A. G., Villarroya M. Novel Tacrine Derivatives that Block Neuronal Calcium Channels. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2002, vol. 10, pp. 2077–2088.

Поступила в редакцию 25.02.2025; одобрена после рецензирования 06.03.2025; принята к публикации 12.03.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 25.02.2025; approved after reviewing 06.03.2025; accepted for publication 12.03.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 143–150

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 143–150

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-143-150>, EDN: FTRVCD

Научная статья

УДК 543.068.8

Экспресс-определение цефтриаксона с помощью иммобилизованного сульфата меди (II)



Е. А. Скородумова, Е. Д. Каратеева, И. В. Косырева ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Скородумова Екатерина Александровна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, easkorr@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4170-7524>

Каратеева Евгения Дмитриевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, flatlan16@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-4785-261X>

Косырева Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, i_kosyreva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7607-2292>

Аннотация. Получены индикаторные бумаги на основе иммобилизованного сульфата меди (II) для определения β -лактамного антибиотика цефтриаксона. Оценено взаимодействие иммобилизованного сульфата меди (II) с цефтриаксоном с помощью метода спектроскопии диффузного отражения. Разработаны методики для визуально-колориметрического, а также цветометрического определения антибиотика с применением камеры смартфона, программы Adobe Photoshop CS5® и регрессионной модели, построенной с применением языка программирования Python. Получены цветовые тест-шкалы для экспресс-оценки содержания цефтриаксона. Установлены метрологические характеристики визуально-колориметрического определения антибиотика: диапазон определяемых содержаний – 0,50–64 мг/мл, интервал ненадежности – 0,07–0,40 мг/мл, предел обнаружения – 0,40 мг/мл. Для цветометрической оценки концентрации цефтриаксона построены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров RGBHSVCMYK от десятичного логарифма концентрации антибиотика. Получены профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых параметров RGBHSV и установлены зависимости параметров площадей и периметров от десятичного логарифма концентрации антибиотика. Диапазон определяемых содержаний при цветометрическом определении составил 0,10–64 мг/мл. Отмечено снижение значения предела обнаружения при цветометрическом определении цефтриаксона ($P_0 = 0,05$). Проведена оценка правильности экспресс-определения цефтриаксона способом «введено–найдено», S_r не превышает 0,08.

Ключевые слова: цефтриаксон, индикаторные бумаги, тест-определение, β -лактамы, цветометрия

Для цитирования: Скородумова Е. А., Каратеева Е. Д., Косырева И. В. Экспресс-определение цефтриаксона с помощью иммобилизованного сульфата меди (II) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 143–150. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-143-150>, EDN: FTRVCD

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

Article

Express determination of ceftriaxone using immobilized copper sulfate (II)

Е. А. Skorodumova, E. D. Karateeva, I. V. Kosyreva ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Ekaterina A. Skorodumova, easkorr@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4170-7524>

Evgeniya D. Karateeva, flatlan16@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-4785-261X>

Irina V. Kosyreva, i_kosyreva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7607-2292>

Abstract. Indicator papers based on immobilized copper (II) sulfate have been obtained for the determination of the β -lactam antibiotic ceftriaxone. The interaction of immobilized copper (II) sulfate with ceftriaxone has been assessed using diffuse reflectance spectroscopy. Methods have been developed for visual colorimetric and colorimetric determination of the antibiotic using a smartphone camera, Adobe Photoshop CS5® software, and a regression model built using the Python programming language. Color test scales for rapid assessment of ceftriaxone content have been obtained. Metrological characteristics of visual colorimetric determination of the antibiotic have been established: the range of determined contents is 0,50–64 mg/ml, the unreliability interval is 0,07–0,40 mg/ml, the detection limit is 0,40 mg/ml. For colorimetric assessment of ceftriaxone concentration, linear dependencies of the intensities of the color parameters RGBHSVCMYK on the decimal logarithm of the antibiotic concentration



have been constructed. The profiles of petal diagrams in the coordinates of color parameters RGBHSV were obtained and the dependences of the parameters of areas and perimeters on the decimal logarithm of the concentration of the antibiotic have been established. The range of determined contents in colorimetric determination was 0,10–64 mg/ml. A decrease in the value of the detection limit in the colorimetric determination of ceftriaxone has been noted ($DL = 0,05$). An assessment of the correctness of the express-determination of ceftriaxone by the “introduced–found” method has been carried out, S_r does not exceed 0,08.

Keywords: ceftriaxone, indicator papers, test-determination, β -lactam, colorimetry

For citation: Skorodumova E. A., Karateeva E. D., Kosyreva I. V. Express determination of ceftriaxone using immobilized copper sulfate (II). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 143–150 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-143-150>, EDN: FTRVCD

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

Введение

Цефтриаксон – парентеральный цефалоспориновый антибиотик III поколения, бактерицидная активность которого обусловлена подавлением синтеза клеточной стенки (рис. 1). *In vitro* цефтриаксон обладает

широким спектром действия в отношении грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов [1]. Цефтриаксон внесён в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов, его применяют при лечении инфекций различных органов [2].

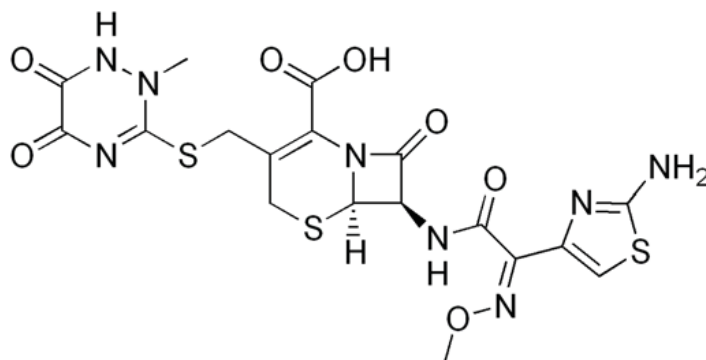


Рис. 1. Структурная формула цефтриаксона
Fig. 1. The structural formula of ceftriaxone

При определении цефтриаксона в различных объектах применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию [3, 4], ИК-спектроскопию [5], электрохимические методы [6], флуоресцентный анализ [7, 8]. Фармакопея России рекомендует методы ВЭЖХ и ИК-спектроскопии для испытания цефтриаксона на подлинность [9].

Актуальной задачей современной аналитической химии является разработка простых, экспрессных и недорогих методов определения антибиотиков в различных объектах.

Целью настоящей работы является разработка методик для визуально-колориметрического и цветометрического определения цефтриаксона на основе иммобилизованного сульфата меди (II) с применением камеры смартфона, программы Adobe Photoshop CS5® и регрессионной модели, построенной на языке программирования Python.

Материалы и методы

Материалы: цефтриаксон в виде цефтриаксона натрия (ГК «Промомед»); сульфат меди (II) 0,1 М; ацетатно-аммиачный буферный раствор. Исходный раствор антибиотика с концентрацией 128 мг/мл готовили растворением точной навески $m = 0,7616$ г препарата в дистиллированной воде (с учётом коэффициента пересчёта в 1,19 г препарата – 1 г цефтриаксона) и в среде буферного раствора с pH 11. Рабочие растворы готовили в день проведения эксперимента путем последовательного разбавления исходного раствора. Фильтры обеззоленные «Синяя лента», ТУ 2642-001-13927158-2003. 108-Мегапиксельная камера смартфона Redmi Note 10 Pro. Бокс для фотографирования размером 22 × 23 × 24 см с двумя полосками светодиодного освещения (5V, 1A). Шкаф сушильный SNOL 58/350



(Литва). Спектрометр UV-2550 («Shimadzu», Япония) с интегрирующей сферой ISR-2200 («Shimadzu», Япония).

Получение тест-средств: для получения индикаторных бумаг фильтр «Синяя лента» размером 5×5 см погружали на 5–7 мин в свежеприготовленный водный раствор сульфата меди (II), высушивали при $T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$. Бумага равномерно окрашивалась в голубой цвет. Условия иммобилизации подбирали в соответствии с методикой, предложенной в работе [10].

Визуально-колориметрическое определение цефтриаксона: для приготовления цветовой шкалы концентрации цефтриаксона подбирали в соответствии с методиками, предложенными в работах [11, 12]. По методике, описанной в [13], готовили тест-шкалы с концентрациями антибиотиков 0,1–1 мг/мл с шагом $\Delta c = 0,1$ мг/мл.

Цветометрическое определение цефтриаксона: цветные тест-шкалы помещали в бокс и фотографировали камерой смартфона на белом фоне. Наблюдали изменение окраски индикаторных бумаг от голубого до коричневого. Полученные изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop CS5®, получали значения интенсивностей цветовых параметров

моделей RGB, CMYK и HSV. Обработывали результаты в программе Microsoft Excel®. Рассчитывали и строили зависимости параметров площади и периметра от I_{cs} цефтриаксона по методике, описанной в статье [14].

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2550. Отражение окрашенных образцов индикаторных бумаг измеряли в диапазоне длин волн 250–750 нм, с интервалом измерения 1 нм относительно образца стандарта BaSO_4 . Измеренные значения диффузного отражения (R) пересчитывали в функцию Гуревича – Кубелки – Мунка (F) по формуле: $F = (1-R)^2 / (2R)$.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие цефтриаксона с сульфатом меди (II) на поверхности бумаги

Цефтриаксон является полидентатным лигандом и может связываться с ионом меди (II) через карбонильные группы и NH_2 -группы боковой цепи [15–17] (рис. 2). Для оценки взаимодействия цефтриаксона с сульфатом меди (II) на поверхности твердой матрицы применяли спектроскопию диффузного отражения (СДО).

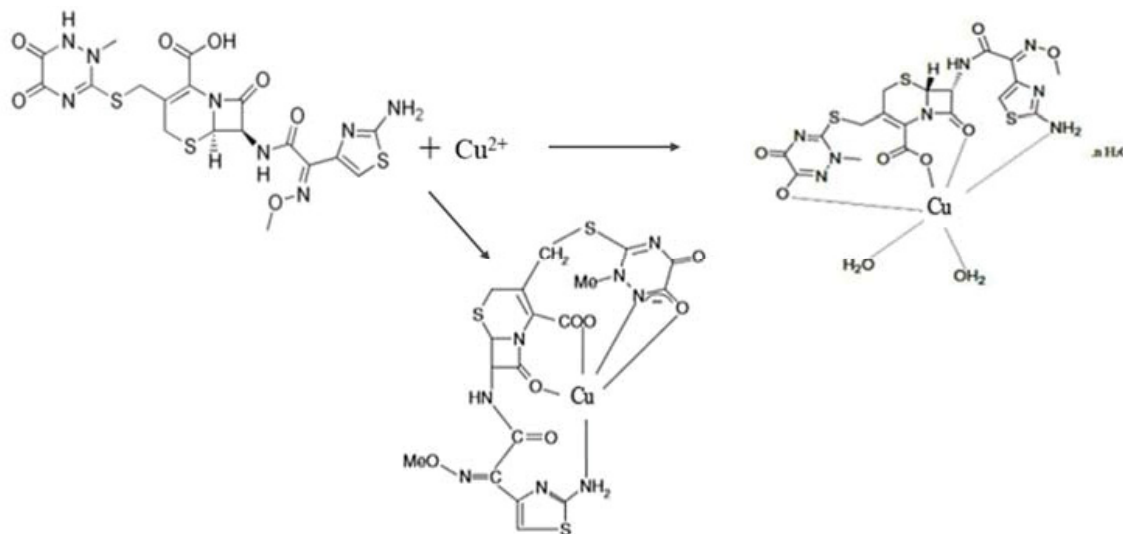


Рис. 2. Предполагаемые схемы комплексообразования цефтриаксона с ионом меди (II)

Fig. 2. Supposed schemes of the reaction of complexation of ceftriaxone with Cu (II)

Получены спектры диффузного отражения в виде функции Гуревича – Кубелки – Мунка (F) в УФ и видимой областях. При введении антибиотика в систему наблюдается увеличение интенсивности F в области 300–350 нм (рис. 3, а) и появление максимума в области 630–700 нм (см. рис. 3, б).

Визуально-колориметрическое определение цефтриаксона

Для проведения визуально-колориметрического определения цефтриаксона применяли цветные тест-шкалы. Оценивали некоторые метрологические характеристики визуально-колориметрического определения анти-

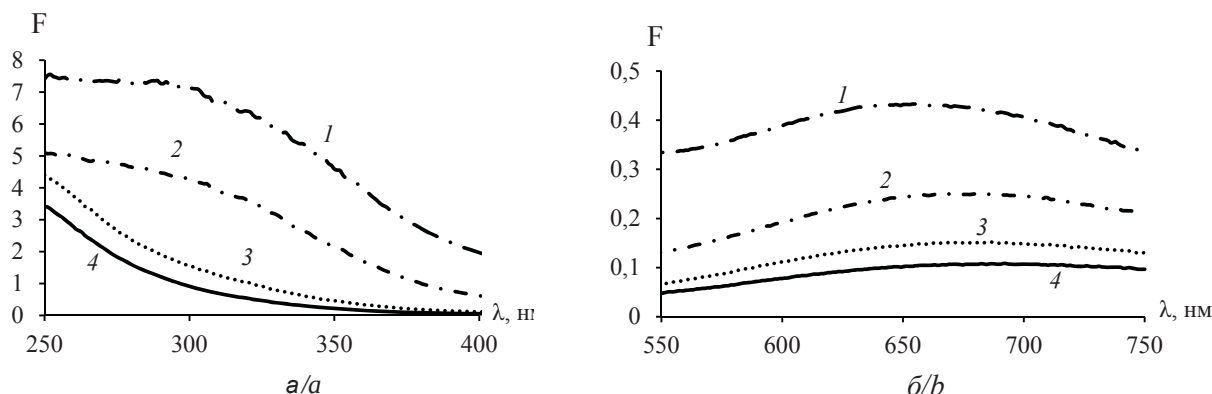


Рис. 3. СДО в виде функции Гуревича – Кубелки – Мунка в УФ (а) и видимой области (б), $c_{\text{цфтр}}$ (мг/мл): 1 – 16; 2 – 4; 3 – 0,5; 4 – контрольный образец ($c_{\text{CuSO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

Fig. 3. DRS in the form of the Gurevich – Kubelka – Munch function in the UV (a) and visible region (b), c_{cfr} (mg/ml): 1 – 16; 2 – 4; 3 – 0,5; 4 – control sample ($c_{\text{CuSO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

биотика: предел обнаружения (ПрО), интервал ненадежности (ИН), диапазон определяемых содержаний (ДОС). Границами ИН приняты $c_{5\%}$ и $c_{99\%}$, для которых вероятности обнаружения аналита больше 5% и меньше 99% соответственно (рис. 4). Для оценки предела обнаружения использовали значение верхней границы ИН (табл. 1).

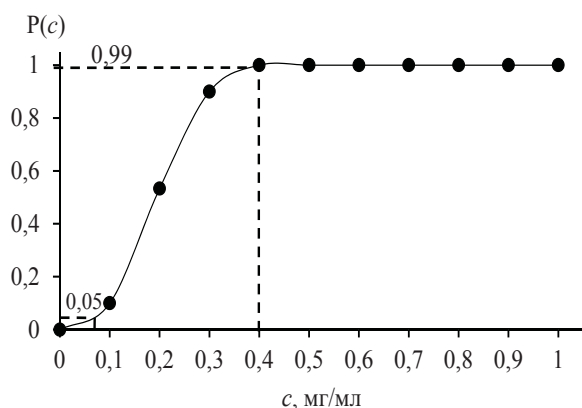


Рис. 4. Зависимость вероятности обнаружения цефтриаксона ($P(c)$) от его концентрации, мг/мл

Fig. 4. Dependence of the probability of detecting ceftriaxone ($P(c)$) on its concentration, mg/ml

Таблица 1 / Table 1

Некоторые метрологические характеристики визуально-колориметрического определения цефтриаксона

Some metrological characteristics of the visual-colorimetric determination of ceftriaxone

ДОС, мг/мл / RDC mg/ml	ИН, мг/мл / UI mg/ml	ПрО, мг/мл / DL mg/ml
0,50–64	0,07–0,40	0,40

Цветометрическое определение

Для цветометрического определения цефтриаксона изображения тест-средств обрабатывали в программе Adobe Photoshop CS5®. Измерили значения интенсивностей цветовых параметров в моделях RGB, HSV, CMYK. Получили зависимости интенсивностей цветовых параметров от $\lg c$ цефтриаксона. По чувствительности ($\text{tg} \alpha$) и коэффициенту регрессии выбраны цветовые параметры: в цветовой модели RGB – B, в HSV – V, в CMYK – Y (рис. 5, табл. 2).

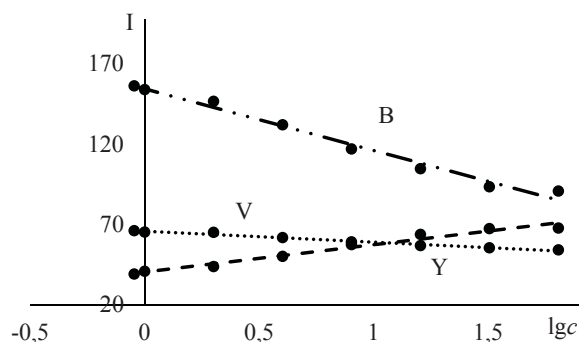


Рис. 5. Зависимости интенсивностей цветовых параметров B, Y, V от $\lg c$ цефтриаксона ($\tau = 15 \text{ мин}$, $T = 21\text{--}23^\circ \text{C}$, pH 11, ацетатно-аммиачный буферный раствор)

Fig. 5. Dependences of the intensities of the color channels B, Y, V on the $\lg c$ of ceftriaxone ($\tau = 15 \text{ min}$, $T = 21\text{--}23^\circ \text{C}$, pH 11, acetate-ammonia buffer solution)

По полученным цветовым тест-шкалам в программе Microsoft Office Excel® построены профили лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах цветовых параметров моделей RGB (Red, Green, Blue), HSV (Hue, Saturation, Value) (рис. 6).



Таблица 2 / Table 2

Уравнения, коэффициенты регрессии зависимостей интенсивностей цветовых параметров от $\lg c$ антибиотика и PrO цефтриаксона
Equations, regression coefficients of the dependences of the intensities of color parameters on the $\lg c$ of the antibiotic and the DL of ceftriaxone

Цветовой параметр / Color channel	Уравнение I – $\lg c$ / Equation I – $\lg c$	r^2	PrO , мг/мл / DL, mg/ml
B	$y = -39x + 150$	0,98	0,05
V	$y = -6,9x + 66$	0,98	0,06
Y	$y = 16x + 40$	0,97	0,18

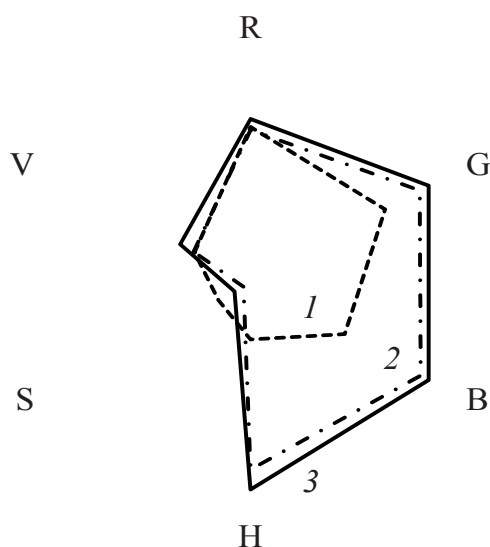


Рис. 6. Профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых моделей RGB, HSV, $c_{\text{цфтр}}$ (мг/мл): 1 – 64; 2 – 0,5; 3 – контрольный образец ($\tau = 15$ мин, $T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$, pH 11, ацетатно-аммиачный буферный раствор)

Fig. 6. Radar profiles in coordinates of color models RGB, HSV, c_{cfr} (mg/ml): 1 – 64, 2 – 0,5, 3 – control sample ($\tau = 15$ min, $T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$, pH 11, acetate-ammonia buffer solution)

Рассчитали и построили зависимости параметров площади (S) и периметра (P) от $\lg c$ (рис. 7, табл. 3).

Показано снижение значений PrO при цветометрическом определении антибиотика по сравнению с визуально-колориметрическим ($\text{PrO} = 0,05$ мг/мл).

Для оценки правильности разработанной тест-методики определения цефтриаксона применяли способ «введено – найдено» (табл. 4).

Значения S_r находятся в диапазоне от 0,03 до 0,08, при этом относительная погрешность тест-определения цефтриаксона не превышает 20%.

Цветометрическое определение с помощью регрессионной модели, построенной с применением языка программирования Python

Анализ тест-систем в аналитической химии с применением и методов машинного обучения является стремительно развивающимся и перспективным направлением. Построена регрессионная модель для цветометрического

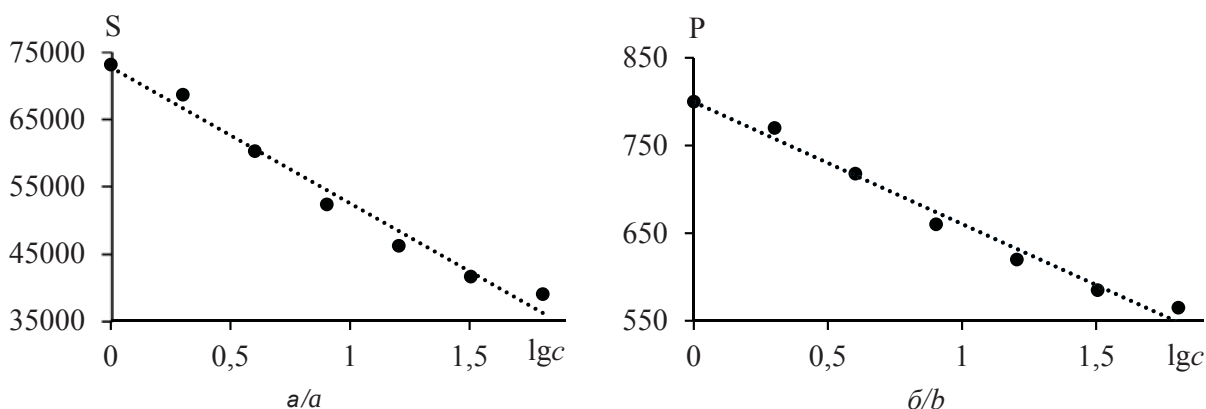


Рис. 7. Зависимости S (а), P (б) от $\lg c$ цефтриаксона для цветовой модели RGBHSV ($\tau = 15$ мин, $T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$, pH 11, ацетатно-аммиачный буферный раствор)

Fig. 7. Dependences of the area (a), perimeter (b) on the $\lg c$ of ceftriaxone for the RGBHSV color model ($\tau = 15$ min, $T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$, pH 11, acetate-ammonia buffer solution)



Таблица 3 / Table 3

Уравнения, коэффициенты регрессии зависимостей S и P ЛД от Igc антибиотика, ПрО цефтриаксона
Equations, regression coefficients of relations S and P of LD from antibiotic Igc, the DL of ceftriaxone

Параметр / Parameter	Уравнение I – Igc / Equation I – Igc	r^2	ПрО, мг/мл / DL, mg/ml
S	$y = -20000x + 73000$	0,97	0,05
P	$y = -140x + 800$	0,98	0,30

Таблица 4 / Table 4

Оценка правильности тест-методики способом «введено – найдено»
Assessment of the correctness of the test method in the “introduced – found” way

Введено, мг/мл / Introduced, mg/ml	Найдено, мг/мл / Found, mg/ml					
	I_B	S_r	I_V	S_r	I_Y	S_r
0,63	$0,63 \pm 0,05$	0,03	$0,60 \pm 0,05$	0,03	$0,63 \pm 0,08$	0,05
5,0	$5,6 \pm 0,8$	0,06	$4,9 \pm 0,8$	0,07	$5,3 \pm 1,0$	0,08

определения цефтриаксона с применением программного обеспечения Colaboratory (Colab), позволяющего писать и выполнять код Python в браузере.

К фотографии тест-шкалы для определения цефтриаксона в диапазоне концентраций от 0 до 64 мг/мл применили функцию размытия *GaussianBlur*, далее осуществляли процесс обработки изображения и поиска квадратных областей на нем в цветовой модели RGB. Сформировали DataFrame, содержащий данные о

значениях интенсивностей цветовых параметров в пространстве RGB, соответствующих определенным концентрациям цефтриаксона. Обучили модель на тренировочной выборке, получили и оценили значения интенсивностей цветовых параметров, предсказанных программным кодом.

Модель, построенная на основе полиномиальной регрессии, имеет коэффициент детерминации $R^2 = 0,97$ и среднеквадратичную ошибку – 3,63 (рис. 8).

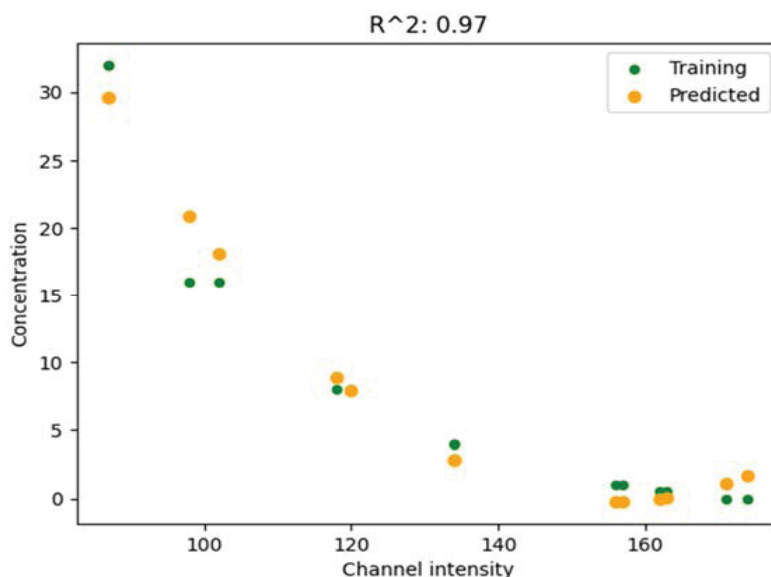


Рис. 8. Изображение зависимостей интенсивностей цветовых параметров RGB от концентрации цефтриаксона для тренировочных и предсказанных значений, полученное в коде программы

Fig. 8. Image of the dependences of the intensities of color parameters RGB on the concentration of ceftriaxone for training and predicted values, obtained in the program code



Заключение

Разработанные визуально-колориметрическую и цветометрические методики можно применять для оценивания содержания цефтриаксона при первичном скрининге.

Список литературы

1. Шатунов С. М. Инъекционные цефалоспорины при лечении тяжелых инфекций различной локализации: алгоритм выбора // *Лечебное дело*. 2003. № 1. С. 34–42.
2. Распоряжение Правительства РФ от 12 октября 2019 г. № 2406-р «Об утверждении перечня жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов на 2020 г.». URL: government.ru/docs/38100 (дата обращения: 28.05.2024).
3. Patel K. Y., Dedania Z. R., Dedania R. R., Patel U. QbD approach to HPLC method development and validation of ceftriaxone sodium // *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021. Vol. 7. P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s43094-021-00286-4>
4. da Trindade M. T., Kogawa A. C., Salgado H. R. N. A clean, sustainable and stability-indicating method for the quantification of ceftriaxone sodium in pharmaceutical product by HPLC // *Journal of Chromatographic Science*. 2022. Vol. 60, № 3. P. 260–266. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmab078>
5. Безъязычная А. А., Шорманов В. К., Сипливая Л. Е. Определение цефтриаксона в биологическом материале // *Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье»*. 2018. № 1. С. 128–132. <https://doi.org/10.21626/vestnik/2018-1/19>
6. Кулапина Е. Г., Чанина В. В. Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона // *Известия Саратовского университета*. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 259–267. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>
7. Карпов В. М., Спектор Д. В., Беклемишев М. К. Определение цефтриаксона по тушению флуоресценции квантовых точек с использованием связывания с полиэтиленгликолем // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71, № 5. С. 544–551. <https://doi.org/10.7868/S0044450216050054>
8. Zhang Q., Wang L., Su P., Yu L., Yin R., Bu Y., Hao X., Sun M., Wang S. Highly selective and sensitive determination of ceftriaxone sodium using nitrogen-rich carbon dots based on ratiometric fluorescence // *Talanta*. 2023. Vol. 255. Art. 124205. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124205>
9. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. URL: femb.ru/record/pharmacopoeia14 (дата обращения: 28.05.2024).
10. Тумская А. В. Экспресс-определение некоторых бета-лактамов антибиотиков с применением цифровых технологий: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2023. 135 с.
11. Холин Ю. В., Никитина Н. А., Пантелеймонов А. В., Решетняк Е. А., Бугаевский А. А., Логинова Л. П. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. Харьков: Тимченко, 2008. 128 с. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1195.2801>
12. Решетняк Е. А., Холин Ю. В., Шевченко В. Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа // *Методы и объекты химического анализа*. 2011. Т. 6, № 4. С. 188–197.
13. Тумская А. В., Косырева И. В. Экспресс-определение цефалексина // *Известия Саратовского университета*. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 3. С. 260–266. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-260-266>
14. Маракеева А. В., Косырева И. В. Тест-определение амоксицилина в лекарственных препаратах // *Известия Саратовского университета*. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 146–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151>
15. Anaconda J. R., Rodriguez A. Synthesis and antibacterial activity of ceftriaxone metal complexes // *Transition Metal Chemistry*. 2005. Vol. 30, № 7. P. 897–901. <https://doi.org/10.1007/s11243-005-6219-0>
16. El-Megharbel S. M., Qahl S. H., Alaryani F., Hamza R. Z. Synthesis, spectroscopic studies for five new Mg (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) and Se (IV) ceftriaxone antibiotic drug complexes and their possible hepatoprotective and antioxidant capacities // *Antibiotics*. 2022. Vol. 11, № 5. Art. 547. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11050547>
17. Ali A. E. Synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of some new tri metallic biologically active ceftriaxone complexes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, № 1. P. 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.09.025>

References

1. Shatunov S. M. Injectable cephalosporins in the treatment of severe infections of various localizations: Selection algorithm. *Lechebnoe delo*, 2003, no. 1, pp. 34–42 (in Russian).
2. Order of the Government of the Russian Federation of October 12, 2019 No. 2406-r “On approval of the list of vital and essential drugs for 2020”. Available at: government.ru/docs/38100 (accessed May 28, 2024).
3. Patel K. Y., Dedania Z. R., Dedania R. R., Patel U. QbD approach to HPLC method development and validation of ceftriaxone sodium. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2021, vol. 7, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s43094-021-00286-4>



4. da Trindade M. T., Kogawa A. C., Salgado H. R. N. A clean, sustainable and stability-indicating method for the quantification of ceftriaxone sodium in pharmaceutical product by HPLC. *Journal of Chromatographic Science*, 2022, vol. 60, no. 3, pp. 260–266. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmab078>
5. Bezyazychnaya A. A., Shormanov V. K., Siplivaya L. E. Determination of ceftriaxone in biological material. *Kursk Scientific and Practical Bulletin "Man and His Health"*, 2018, no. 1, pp. 128–132 (in Russian). <https://doi.org/10.21626/vestnik/2018-1/19>
6. Kulapina E. G., Chanina V. V. Modified potentiometric sensors of various types for ceftriaxone determination. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 259–267 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>
7. Karpov V. M., Spektor D. V., Beklemishev M. K. Determination of ceftriaxone by quenching the fluorescence of quantum dots using binding to polyethylenimine. *J. Anal. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 5, pp. 544–551 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0044450216050054>
8. Zhang Q., Wang L., Su P., Yu L., Yin R., Bu Y., Hao X., Sun M., Wang S. Highly selective and sensitive determination of ceftriaxone sodium using nitrogen-rich carbon dots based on ratiometric fluorescence. *Talanta*, 2023, vol. 255, art. 124205. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124205>
9. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossijskoy Federatsii. XIV izdanie* (State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV edition) (in Russian). Available at: femb.ru/record/pharmacopeia14 (accessed May 28, 2024).
10. Tumskaia A. V. *Express Determination of Some Beta-Lactam Antibiotics Using Digital Technologies*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Saratov, 2023. 135 p. (in Russian).
11. Kholin Yu. V., Nikitina N. A., Panteleimonov A. V., Reshetniak E. A., Bugaevskii A. A., Loginova L. P. *Metrologicheskie kharakteristiki metodik obnaruzheniya s binarnym otklikom* [Metrological characteristics of detection techniques with binary response]. Khar'kov, Timchenko, 2008. 128 p. (in Russian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1195.2801>
12. Reshetniak E. A., Kholin Iu. V., Shevchenko V. N. Construction of color scales for visual colorimetry. Presentation of analysis results. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 188–197 (in Russian).
13. Tumskaia A. V., Kosyreva I. V. Express determination of cephalixin. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 260–266 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-260-266>
14. Marakaeva A. V., Kosyreva I. V. Test-determination of amoxicillin in medications. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 146–151 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151>
15. Anaconda J. R., Rodriguez A. Synthesis and antibacterial activity of ceftriaxone metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 2005, vol. 30, no. 7, pp. 897–901. <https://doi.org/10.1007/s11243-005-6219-0>
16. El-Megharbel S. M., Qahl S. H., Alaryani F., Hamza R. Z. Synthesis, spectroscopic studies for five new Mg (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) and Se (IV) ceftriaxone antibiotic drug complexes and their possible hepatoprotective and antioxidant capacities. *Antibiotics*, 2022, vol. 11, no. 5, art. 547. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11050547>
17. Ali A. E. Synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of some new tri metallic biologically active ceftriaxone complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, vol. 78, no. 1, pp. 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.09.025>

Поступила в редакцию 28.11.2024; одобрена после рецензирования 10.12.2024;
принята к публикации 13.12.2024; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 28.11.2024; approved after reviewing 10.12.2024;
accepted for publication 13.12.2024; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 151–162

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 151–162

<https://ichbe.sgu.ru>


<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

Научная статья

УДК 54.03

Исследование влияния условий электроформования на характеристики нетканого материала на основе фторопласта Ф42Л



А. Ю. Шабунина , Л. Д. Волоковойнова, И. О. Кожевников, Д. П. Зайцев,
Д. В. Терин, М. С. Савельева, Т. Ю. Русанова, А. А. Сердобинцев, П. А. Демина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Шабунина Анна Юрьевна, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5329-9896>

Волоковойнова Лариса Дмитриевна, аспирант кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, loris.volkoff@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6780-9865>

Кожевников Илья Олегович, старший преподаватель, заведующий учебной лабораторией по полупроводниковой электронике Института физики, kozhevnikov_io@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8911-3084>

Зайцев Дмитрий Павлович, студент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, dimitrie.zai.200116@gmail.com

Терин Денис Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, terinden@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2850-4406>

Савельева Мария Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии Института химии, tatyanyars@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Сердобинцев Алексей Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством Института физики, serdobintsevaa@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3281-8352>

Демина Полина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Аннотация. Нетканые материалы, полученные методом электроформования, успешно применяются в самых различных сферах благодаря уникальному сочетанию своих свойств. Важно исследовать влияние параметров технологического процесса получения этих материалов на их результирующие свойства. В данной работе исследованы нетканые материалы на основе фторопласта Ф42Л, полученные при варьировании параметров процесса на установке с горизонтальным напылением и вертикально расположенным неподвижным коллектором. Изучено влияние таких параметров, как межэлектродное расстояние (при постоянном значении напряженности электрического поля) и вязкость формовочного раствора, на характеристики сформованных материалов, включая размер самого материала, диаметр его волокон, а также смачиваемость его поверхности. В ходе исследования определено, что оптимальное межэлектродное расстояние должно составлять от 15 до 25 см. При этом изменение вязкости раствора во время процесса формования не должно превышать 5–7%. Кроме того, выявлены изменения структуры макромолекул формируемого полимера, зависящие от скорости испарения растворителя в процессе вытягивания волокна. Результаты, полученные в данной работе, могут быть полезны для оптимизации технологических процессов промышленного получения нетканых полотен из фторопласта Ф42Л с заданными свойствами.

Ключевые слова: электроспиннинг, электроформование, фторопласт Ф42Л, гидрофобные нановолокна

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00481), <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

Для цитирования: Шабунина А. Ю., Волоковойнова Л. Д., Кожевников И. О., Зайцев Д. П., Терин Д. В., Савельева М. С., Русанова Т. Ю., Сердобинцев А. А., Демина П. А. Исследование влияния условий электроформования на характеристики нетканого материала на основе фторопласта Ф42Л // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 151–162. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

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



Article

Influence of electrospinning conditions on the characteristics of a nonwoven material based on fluoroplast P(VDF-TFE)

A. Yu. Shabunina ✉, L. D. Volokovoyanova, I. O. Kozhevnikov, D. P. Zaitsev, D. V. Terin, M. S. Saveleva, T. Yu. Rusanova, A. A. Serdobintsev, P. A. Demina

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Anna Yu. Shabunina, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5329-9896>

Larisa D. Volokovoyanova, loris.volkoff@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6780-9865>

Iliia O. Kozhevnikov, kozhevnikov_io@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8911-3084>

Dmitrij P. Zaitsev, dimitrie.zai.200116@gmail.com

Denis V. Terin, terinden@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2850-4406>

Mariia S. Saveleva, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

Tatiana Yu. Rusanova, tatyanyars@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Alexey A. Serdobintsev, serdobintsevaa@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3281-8352>

Polina A. Demina, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Abstract. Nonwovens produced through electrospinning technique have been successfully used in various fields due to their unique properties. It is essential to investigate the impact of the parameters in the manufacturing process on the resulting properties of these materials. This research focuses on nonwovens made from fluoroplast P(VDF-TFE) using a horizontal spraying system with a vertically positioned collector. The parameters studied include the interelectrode distance, the electric field strength, and the viscosity of the molding solution. The study aims to determine the optimal parameters for producing nonwovens with specific characteristics, such as size, fiber diameter, and surface wettability. The results indicate that the interelectrode distance between 15 and 25 centimeters yields the best results. In this study, we have investigated the change in viscosity of the solution during the electrospinning process and have found that it should not exceed 5–7%. Additionally, we have observed changes in the structure of the polymer macromolecules, which depended on the rate of solvent evaporation during the fiber stretching process. The results obtained in this research can be used to optimize the technological processes for industrial production of nonwoven fabrics made from fluoroplast P(VDF-TFE) with specific properties.

Keywords: electrospinning, electroforming, fluoroplast P(VDF-TFE), hydrophobic nanofibers

Acknowledgments: This work is supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00481), <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

For citation: Shabunina A. Yu., Volokovoyanova L. D., Kozhevnikov I. O., Zaitsev D. P., Terin D. V., Saveleva M. S., Rusanova T. Yu., Serdobintsev A. A., Demina P. A. Influence of electrospinning conditions on the characteristics of a nonwoven material based on fluoroplast P(VDF-TFE). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 151–162 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-151-162>, EDN: HIBFAZ

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

Введение

Нетканые материалы представляют собой уникальный класс современных материалов, изготовленных из набора нерегулярно расположенных волокон или рубленых нитей, которые получают прочность благодаря механическим, химическим или термическим процессам склеивания [1, 2]. Характеристика нетканого материала определяется выбранным типом связующего волокна и производственными параметрами. Эти материалы, в отличие от традиционных конструкционных материалов, обладают превосходными удельными механическими свойствами, обеспечивая идеальное отношение прочности к весу и жесткости к удельному весу [3]. Универсальность свойств предлагает инновационные и экономичные решения для многих инженерных задач. На-

пример, изменение состава сырья или методов финишной обработки может обеспечить высокую пластичность, способность поглощать энергию, гибкость, впитывающую способность и огнестойкость для целей баллистической защиты, укрепления грунта, поглощения жидкости и противопожарной изоляции [4]. Кроме того, нетканые материалы могут использоваться в качестве износостойких, антистатических, дышащих, не содержащих пыли, жестких и устойчивых к разрыву материалов.

Нетканые материалы получают в основном методом электроформования (электроспиннинга) [5]. В настоящее время электроспиннинг применяется для формования широкого спектра полимеров и получения различных типов материалов на их основе, в том числе композитных [6]. Например, электроформованием получают нетканые полотна на основе



полиэфира с различными добавками [7], лигнина [8], хитозана [9,10], полиимида [11, 12], полиакрилонитрила [13], алкилакрилата [14], полидиметилсилоксана и поливинилиденфторида [15, 16], полиуретана [17], а также политетрафторэтилена (фторопласта) [18].

В нашем исследовании в качестве полимера для формования выбран фторопласт Ф42Л, представляющий собой сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом и имеющий формулу $(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$. Данный полимер гидрофобен, обладает повышенной стойкостью к УФ-излучению и широкому диапазону температур, способен образовывать пленочные покрытия [19–21]. Эти свойства делают его перспективным инкапсулянт веществ, нестабильных при температуре и на воздухе из-за их взаимодействия с кислородом, углекислым газом, водяным паром, для создания перспективных электронных и фотонных материалов, таких как перовскитные наночастицы [22–24], черный фосфор [25], фториды редкоземельных элементов [26], оксиды церия [27] и др.

Исследование параметров процесса электроформования и их влияния на характеристики получаемых волокон очень важно для оптимизации технологического процесса и его адаптации для различных задач [28, 29]. Поэтому целью данной работы было исследование влияния таких параметров, как межэлектродное расстояние и вязкость формовочного раствора на структуру формируемого полотна и структурные аспекты полимерных молекул.

Материалы и методы

Фторопласт Ф42Л $((\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n)$ производства ОАО «Пластполимер», бутилацетат (БА, х.ч.) и диметилформамид (ДМФА, х.ч.) производства Реахим. Шприцевой насос Infusetek SPLab02 (DK Infusetek Technology, Китай), высоковольтный источник напряжения FuG HCP 140-65000 (FuG Elektronik GmbH, Германия).

Приготовление формовочного раствора полимера и получение нетканых материалов

Навеску полимера (12.5% мас.) растворяли в смеси БА/ДМФА (соотношение 3:2) при постоянном перемешивании (300 об/мин) и нагреве (50°C). После полного растворения полимера полученную смесь переносили в формовочный шприц и начинали процесс электроформования. Шприцевой насос располагается на подвиж-

ной платформе, меняющей свое положение по оси абсцисс, что обеспечивало вариативность расстояний от кончика формовочной иглы до коллектора. При формовании расстояние изменялось от 3 до 30 см с шагом 1 см для первой серии образцов, и с 30 см до 3 см с шагом 1 см для второй серии образцов (обозначение в названии образца 1с и 2с соответственно). Напряженность электрического поля поддерживалась постоянной путём варьирования напряжения при изменении расстояния и равнялась 2.17 кВ/см. Время формования одного образца составляло 5 мин, скорость подачи формовочного раствора была 750 мкл/мин. Для дальнейшей характеристики рассматривали образцы, полученные на расстоянии 3, 17 и 30 см (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Результаты измерения краевого угла смачивания (время напыления 5 мин, напряженность 2,17 кВ/см)

Measuring results of the water contact angle (electrospinning time 5 min, electric field force 2,17 kV/cm)

Название образца / Sample name	Расстояние, см / Distance, cm
30_1с	30
17_1с	17
3_1с	3
3_2с	3
17_2с	17
30_2с	30

Измерение вязкости формовочного раствора

Измерение вязкости формовочного раствора фторопласта (12.5% мас.) проводили с помощью вискозиметра ротационного ViscoTester D (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Германия). Измерения проводились каждые 5 мин в течение 4 ч. Между измерениями анализируемый раствор плотно накрывали крышкой во избежание выпаривания растворителя.

Измерение краевого угла смачивания

Исследование гидрофильно-липофильных свойств поверхности полученных образцов нетканых материалов проводили с помощью прецизионного оптического тензиометра Attension® Theta Life Optical Tensiometer TL 100 (Biolin Scientific, Швеция). Видеоизображения подвергались обработке с помощью специализированной компьютерной программы Attension® Theta, позволяющей получать аппроксимацию

экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа, определять краевые углы смачивания с погрешностью $\pm 0.1^\circ$ в диапазоне от 0 до 180° .

Изучение морфологии нетканых материалов на основе фторопласта

Поверхность и морфологию полученных нетканых материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе MIRA II LMU (TESCAN, Чехия) при рабочем напряжении 30 кВ. Для этого образец помещали на проводящий скотч, затем наносили тонкий слой золота (толщина около 5 нм) с помощью установки вакуумного напыления Emitech K350 (Emitech Ltd, Англия). Изображения СЭМ проанализированы с использованием программного обеспечения ImageJ [30], для каждого типа образца выборка составляла 200 волокон. По СЭМ-изображениям были рассчитаны средний диаметр волокна, средний размер пор и площадь пор. Средний размер пор был рассчитан путем вписания эллипса в поры, образованные волокнами в одной плоскости. Размер каждой поры представлял собой среднее значение между длинным и коротким диаметрами вписанного эллипса [31]. Средняя площадь пор была рассчитана с помощью инструментов анализа площади изображения в программе ImageJ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) использовали спектрометр Renishaw InVia (Renishaw, Великобритания) с длиной волны лазерного возбуждения 532 нм и объективом 50 \times /0.5 п.а. Раздельно получали спектры КР полученных нетканых материалов, а также исходного порошка Ф42Л. Для каждого образца спектры КР регистрировали в матрице точек 3 \times 3 с шагом 15 мкм при мощности лазера 0.25 мВт, время регистрации составляло 15 с. Для каждого образца получали 9 одиночных спектров КР, по которым далее рассчитывали средний сигнал по образцу. Усредненный спектр аппроксимировали функцией Фойгта. Далее получали значения положения пиков и их ширины на полувысоте (FWHM). Относительная погрешность положения пика составила менее 0.1 см^{-1} (калибровку системы перед измерениями проводили после термостабилизации лазера с использованием эталонного образца кремния).

Результаты и их обсуждение

Схема процесса формирования нетканого материала представлена на рис. 1. Шприцевой насос (2) с шприцом с формовочным раствором

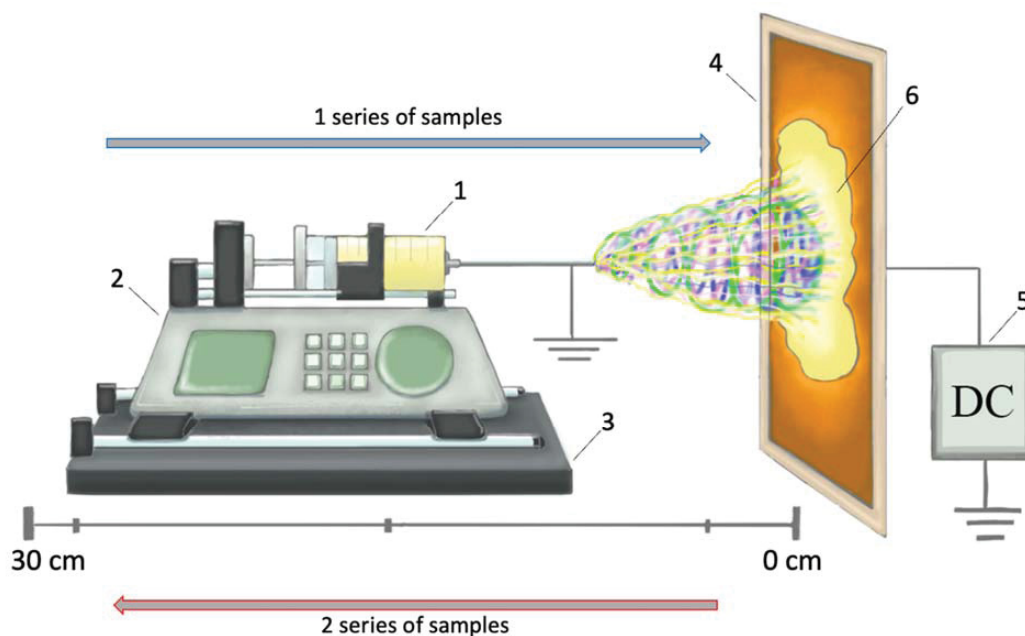


Рис. 1. Схема установки для электроформования: 1 – шприц с формовочным раствором, 2 – шприцевой насос, 3 – рельсы, 4 – коллектор, 5 – высоковольтный источник питания, 6 – нетканый материал. Стрелки указывают направление изменения расстояния при формовании в двух сериях эксперимента
Fig. 1. The scheme of the electrospinning process: 1 – syringe with molding solution, 2 – syringe pump, 3 – rail, 4 – collector, 5 – high-voltage power supply, 6 – nonwoven. The arrows indicate the direction of the distance change during molding in two series of the experiment



(1) закреплен на рельсах (3), за счет которых обеспечивается движение шприцевого насоса в горизонтальном направлении. Перемещение шприцевого насоса позволяет изменять расстояние от формовочной иглы до коллектора (4) в пределах от 0 до 30 см. Этапы формования шли таким образом, что сначала запускался шприцевой насос, а затем подавалось напряжение на пластину коллектора, из-за чего было выбрано вертикальное расположение пластины с целью исключить формирование сгустка полимера на подложке под действием силы тяжести. Таким образом, с целью установления оптимального рабочего расстояния в эксперименте получены 2 серии образцов нетканых материалов путем приближения формовочной иглы к коллектору (1-я серия образцов) и ее отдаления от коллектора (2-я серия образцов).

Влияние расстояния и времени выдержки раствора на площадь формируемого нетканого материала

На первом этапе изучено влияние расстояния формования на площадь получаемого материала. На рис. 2, а и 2, б представлены ре-

зультаты изменения площади образца для серий 1 и 2 соответственно. Как видно из представленных зависимостей, разница между сериями наблюдается, и при формировании образцов на расстояниях от 7 до 23 см она составляет более 25% (см. рис. 2, в).

Из графика зависимости вязкости формовочного раствора от времени (рис. 2, г) можно сделать вывод, что за 4 ч изменение данного параметра составляет порядка 10%, поэтому для минимизации влияния вязкости раствора на формирование нетканого материала целесообразно проведение процесса формования не более 2–3 ч.

Также следует отметить, что на больших (более 20 см) и на малых (до 5–7 см) расстояниях влияние вязкости на размер формируемого материала критично (рис. 2, а и 2, в). При этом, как видно из рис. 2, а, чем «свежее» раствор и больше расстояние от иглы до коллектора, тем больше площадь образца. В то время как близкое расположение иглы к коллектору и низкая вязкость раствора не дают достаточного для работы размера формируемого материала

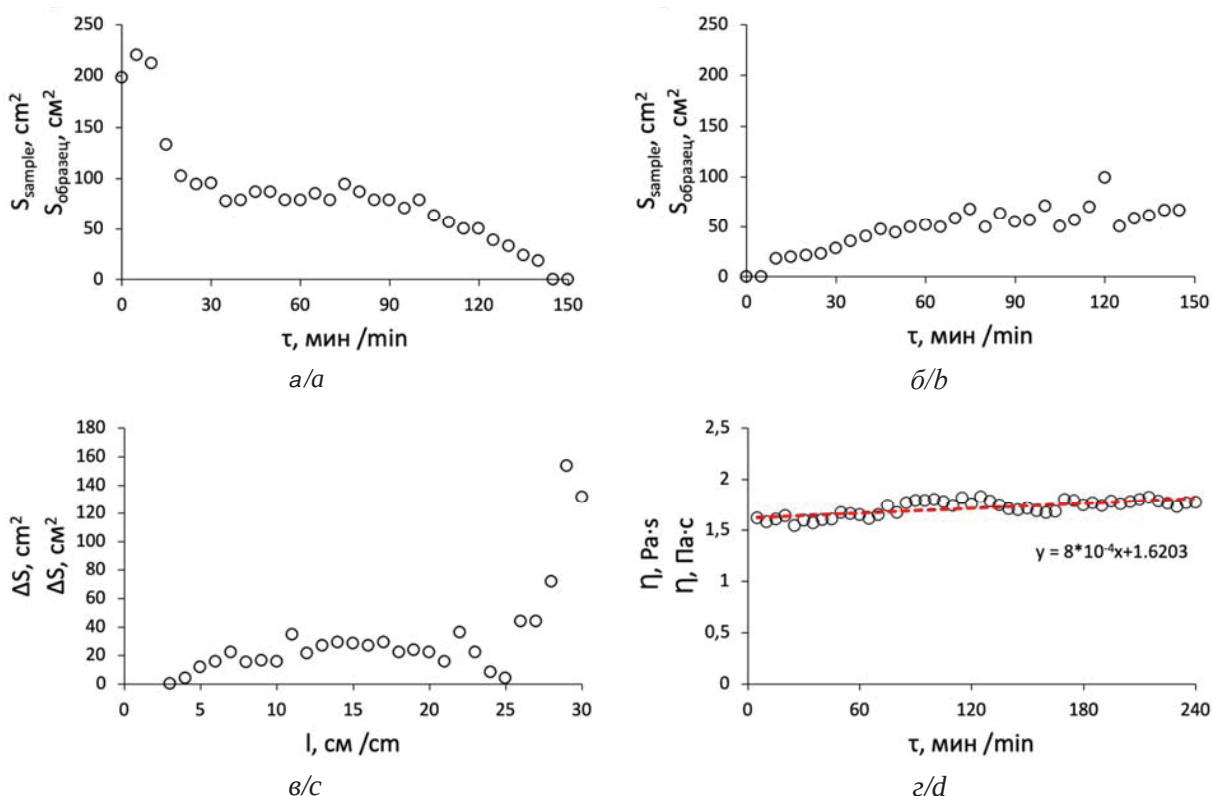


Рис. 2. Зависимость площади полученного образца во времени для 1-й (а) и 2-й (б) серий образцов; в – зависимость разницы площади полученных образцов от расстояния напыления; г – изменение вязкости формовочного раствора во времени

Fig. 2. The area dependence of the sample obtained over time for 1st (a) and 2nd (b) series; c – dependence of the difference in the area of the samples obtained on the electrospinning distance; d – change in the viscosity of the molding solution over time



(см. рис. 2, а). При увеличении вязкости формовочного раствора увеличение рабочего расстояния не приводит к увеличению площади материала, волокна летят в центр коллектора (см. рис. 2, б).

Полученные зависимости могут быть объяснены следующим образом. При большей вязкости раствора волокна длиннее и, как следствие, тяжелее, поэтому угол разлета конуса Тейлора мал, и волокно собирается в центре подложки. При малой вязкости волокна короче, легче и разлетаются больше по подложке, и площадь образца становится больше.

Исследование морфологии формируемых нетканых материалов методом сканирующей электронной микроскопии

Как говорилось выше, размер получаемого нетканого материала зависит от вязкости формовочного раствора. Поэтому на следующем этапе исследования изучалась морфология сформированных образцов на микроскопическом уровне. Для этого выбраны граничные точки в обеих сериях образцов: 3, 17 и 30 см. Образцы, полученные на расстоянии между иглой и коллектором менее 3 см, не исследовались ввиду возникновения электрических пробоев.

Результаты СЭМ представлены на рис. 3. Диаметр волокон для обеих серий образцов не превышает 0.7 мкм (см. рис. 3, б). Образцы 3_1с

и 3_2с, полученные на расстоянии 3 см, имеют диаметры волокон 0.50 ± 0.12 и 0.68 ± 0.16 мкм соответственно, причем можно наблюдать слипание волокон между собой. Таким образом, при уменьшении расстояния диаметр волокна увеличивается. Это может быть объяснено следующими факторами: 1) при малом расстоянии между иглой и электродом у формирующейся струи мало времени на вытяжку; 2) недостаточно времени для испарения растворителя, из-за чего волокна могут склеиваться между собой. В случае образцов 30_1с и 30_2с не отмечается влияние вязкости раствора на упорядоченность формируемых волокон, при этом диаметры волокон близки по значению и составляют 0.47 ± 0.11 и 0.52 ± 0.72 мкм соответственно. При формировании нетканого материала на расстоянии 17 см от иглы до коллектора диаметры волокон для 1-й и 2-й серии равны 0.38 ± 0.57 и 0.69 ± 0.13 мкм соответственно. Причем стоит отметить, если для двух образцов значения площади полотна сформованного материала будут лежать в пределах погрешности измерения (см. рис. 1, а–в), то при этом диаметры их волокон могут существенно различаться (см. рис. 3, б). Данные различия в параметрах материала можно объяснить погрешностью в условиях процесса формования, поскольку эти образцы получены в разные дни.

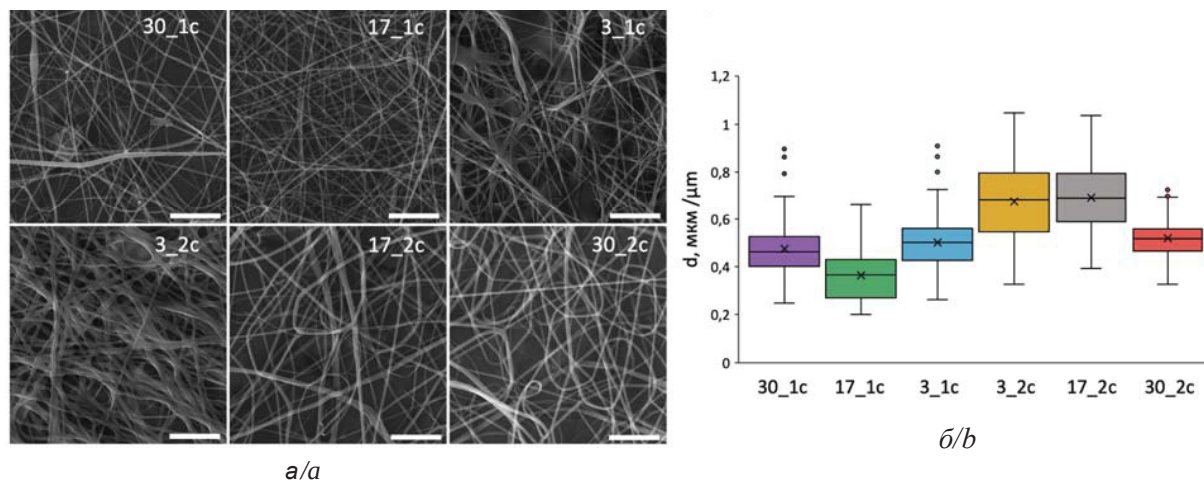


Рис. 3. СЭМ-изображения (а) и значения диаметра волокон (б) для полученных образцов. Масштабный отрезок 10 мкм
Fig. 3. SEM images (a) and fiber diameter (b) of obtained samples. The scale bar corresponds to 10 μm

Анализ СЭМ-изображений позволил получить информацию как о диаметрах волокон, так и о размерах и площади пор [31]. Расчет таких параметров нетканых материалов, как размер и площадь пор имеет существенное значение,

поскольку размер пор будет определять физико-химические и механические свойства материалов. Из представленных в табл. 2 данных видно, что рассчитанные параметры не коррелируют друг с другом, что говорит о том, что в процессе

Таблица 2 / Table 2

Параметры образцов, полученные по результатам измерения СЭМ
Sample parameters obtained from the SEM measurement results

Название образца / Sample name	Диаметр волокна, мкм / Fiber diameter, μm	Размер пор, мкм / Pore size, μm	Площадь пор, мкм ² / Pore area, μm^2
30_1c	0.47±0.11	3.2±0.7	5.3±1.2
17_1c	0.38±0.17	3.5±0.6	6.9±1.7
3_1c	0.50±0.12	6.3±1.1	9.1±1.5
3_2c	0.68±0.16	3.8±0.6	9.3±0.8
17_2c	0.69±0.13	6.0±0.6	26.1±5.4
30_2c	0.52±0.12	3.7±0.3	10.7±1.1

формования материал формируется различными способами: от расстояния и времени формования зависит не только диаметр получаемых волокон, но и то, каким образом эти волокна укладываются на подложку.

Определение контактного угла смачивания исследуемых нетканых материалов

Поскольку результаты СЭМ показали, что различия в микропараметрах полученных материалов значительны, то данные различия могут влиять на поверхностные свойства этих материалов. Поэтому следующим этапом было их исследование, а именно, определение контактного угла смачивания.

Результаты измерения краевого угла смачивания представлены на рис. 4 и в табл. 3. По данным измерений видно, что минимальные значения контактного угла для обеих серий имеют образцы, полученные при формовании

на расстоянии 3 см. Это может быть связано с тем фактом, что у данных образцов диаметр волокон больше (см. рис. 3, а), но при этом из-за большого количества растворителя они более плоские. У образцов 17_2c и 30_2c схожие значения краевых углов, в то время как у 17_1c и 30_1c они различны. Краевой угол образца 30_1c меньше, поскольку образец имеет более развитую поверхность (см. табл. 2) и по СЭМ-изображениям (см. рис. 3, а) видно, что волокна расположены на разных расстояниях, делая при этом образец более «ворсистым».

По данным, представленным в табл. 3, видно, что значения контактного угла не прямо пропорционально связаны с шириной основания и высотой капли, что говорит о влиянии развитой поверхности на значения контактного угла (см. рис. 3, а).

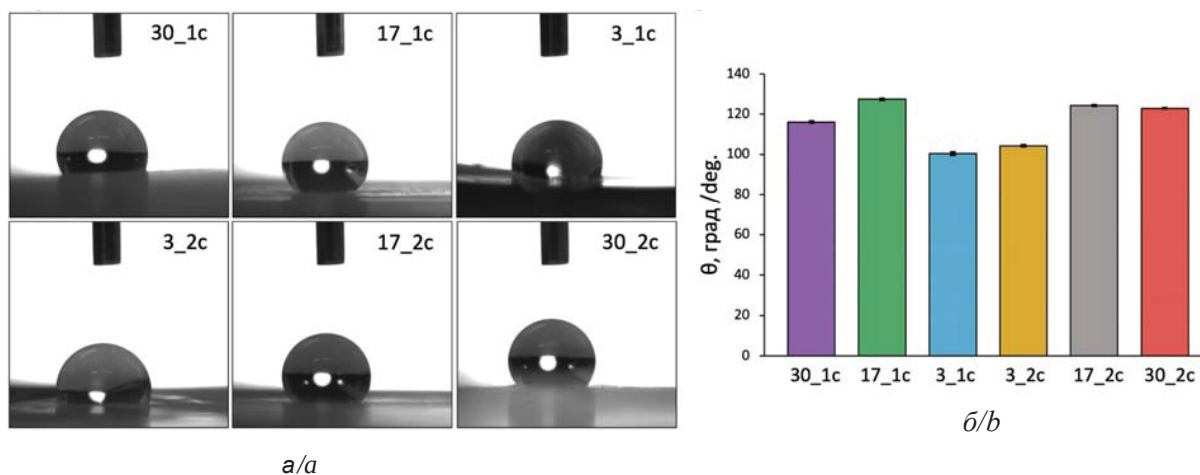


Рис. 4. Краевой угол смачивания для образцов двух серий: а – фотографии; б – значения
Fig. 4. Water contact angle for two series of samples: a – photography, b – values



Таблица 3 / Table 3

Результаты измерения краевого угла смачивания
Measuring results of the water contact angle

Название образца / Sample name	Контактный угол, град / Water contact angle, deg.	Ширина основания, мм / Base width, mm	Высота, мм / Height, mm	Объём, мл / Volume, mL	Площадь, мм ² / Area, mm ²
30_1c	116.1±0.6	3.13±0.01	2.42±0.03	16.5±0.4	26.0±0.4
17_1c	127.4±0.5	2.57±0.02	2.65±0.02	16.2±0.3	26.9±0.4
3_1c	100.4±0.9	3.34±0.01	2.15±0.04	14.5±0.5	23.2±0.5
3_2c	104.2±0.5	3.49±0.01	2.31±0.02	17.2±0.3	26.1±0.4
17_2c	124.3±0.5	2.75±0.02	2.65±0.02	17.3±0.3	27.8±0.4
30_2c	122.9±0.3	2.74±0.01	2.57±0.02	16.1±0.3	26.3±0.3

Структурные изменения макромолекул фторопласта в зависимости от условий электроформования

Поскольку структура формируемого нетканого материала может зависеть от степени испарения растворителя и, как следствие, от расстояния, то следующим этапом работы было исследование изменений структуры макромолекул, происходящих в полученных в процессе электроформования образцах.

На рис. 5, а представлены спектры КР для образцов двух серий и в качестве референса приведен спектр порошка исходного Ф42Л. Также пунктирными линиями показано положение

характерных пиков данного фторопласта. По литературным данным, наиболее характерными для фторопластов являются пики с положениями 811 [32,33], 840 [32,33], 882 [32,33], 1432 [32,33], 2977 [32–34] и 3014 см⁻¹ [32–34]. Пик с положением 820 см⁻¹ [35] может быть характерен для конкретного вида фторопласта Ф42Л, используемого в данной работе. Исходя из обнаруженных пиков, можно сделать предположение, что исследуемый Ф42Л находится преимущественно в β- и γ-фазах [32–35].

Значения ширины на полувысоте (FWHM) для исследуемых пиков представлены на рис. 5, б. Статистический анализ показывает,

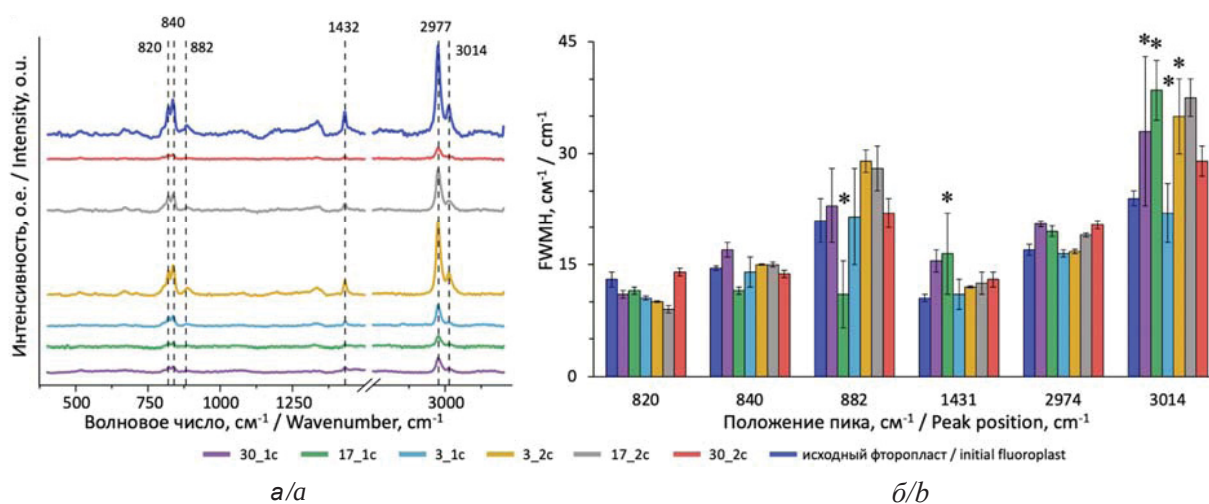


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния нетканых материалов на основе фторопласта Ф42Л, полученных методом электроформования при разных расстояниях и времени (а) и значение ширины на полувысоте (FWHM) для характеристических пиков (б). Звездочка (*) указывает на значительные отличия от исходного порошка фторопласта.

Статистический анализ проводился методом ANOVA с последующим тестом Тьюки ($p < 0.05$) (цвет онлайн)

Fig. 5. Raman spectra of nonwovens based on fluoroplast P(VDF-TFE) obtained by electroforming at different distances and times (a) and FWHM values (b). An asterisk (*) indicates significant differences from the initial fluoroplast powder. Statistical analysis was performed by ANOVA followed by the Tukey test ($p < 0.05$) (color online)



что различий в пиках 820, 840 и 2974 см^{-1} для всех образцов нет. Для положения пиков 882 и 1431 см^{-1} значения FWHM для всех образцов, кроме образца первой серии 17_1с, статистически не различимы. Это может говорить о присутствии α -фазы в данном образце [32, 33]. В то время как для пика 3014 см^{-1} сходство с исходным Ф42Л наблюдается только для образцов 17_2с и 30_2с.

Исходный полимер Ф42Л имеет кристаллическую структуру и строгую ориентацию макромолекул, в то время как при растворении данных кристаллов в полярном растворителе происходит дезориентация молекул полимера и при приложении электрического поля они упорядочиваются по направлению силовых линий. При вытягивании волокна из капилляра испаряется растворитель, скорость испарения которого напрямую зависит и от межэлектродного расстояния, и от вязкости раствора полимера. В свою очередь, скорость испарения растворителя будет влиять на характер ориентации полимерных молекул в сформованном волокне, которая далее обуславливает структурные изменения фторопласта.

Заключение

В ходе данного исследования изучено влияние условий электроформования на параметры полученных из фторопласта Ф42Л нетканых материалов на установке с горизонтальным напылением и вертикально расположенным неподвижным коллектором. Показано, что изменение межэлектродного расстояния при постоянном значении напряженности электрического поля, равной 2.17 кВ/см, влияет на размер сформованного материала, диаметр его волокон, а также на смачиваемость поверхности. Продемонстрировано, что минимальное расстояние, при котором возможно формование нетканого материала, составляет 3 см, однако при данных условиях наблюдается склеивание волокон. В то время как максимально возможное в условиях данной установки расстояние составило 30 см, на таких больших расстояниях большой вклад вносит вязкость формовочного раствора, что не дает высокой воспроизводимости нетканого материала. Исследование смачиваемости поверхности нетканых полотен показало, что на значения контактного краевого угла влияет не столько диаметр волокон, сколько их взаимное расположение в материале. В результате уста-

новлено, что оптимальные значения межэлектродного расстояния должны быть 15÷25 см и изменения вязкости раствора во время процесса формования не должны превышать $\Delta\eta = 5\div7\%$, что позволяет получить материал с волокнами требуемой морфологии. Кроме того, доказаны изменения структуры макромолекул фторопласта Ф42Л в результате электроформования, которые зависят от скорости испарения растворителя в процессе вытягивания волокна из капилляра.

Список литературы

1. Batra S. K., Pourdeyhi B. Introduction to Nonwovens Technology. Destech Publications, Inc., 2012. 366 p.
2. Иноземцева О. А., Сальковский Ю. Е., Северюхина А. Н., Видяшева И. В., Петрова Н. В., Метвалли Х. А., Стецюра И. Ю., Горин Д. А. Электроформование функциональных материалов для биомедицины и тканевой инженерии // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 3. С. 251–74. <https://doi.org/10.1070/RCR4435?locatt=label:RUSSIAN>
3. Martínez-Hergueta F., Ridruejo A., González C., LLorca J. Ballistic performance of hybrid nonwoven/woven polyethylene fabric shields // International Journal of Impact Engineering. 2018. Vol. 111. P. 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.08.011>
4. Handbook of Nonwovens / ed. S. J. Russell. Woodhead Publishing, 2006. 530 p.
5. Wendorff J. H., Agarwal S., Greiner A. Electrospinning: Materials, Processing, and Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2012. 241 p.
6. Li S., Duan G., Zhang G., Yang H., Hou H., Dai Y., Sun Y., Jiang S. Electrospun nanofiber nonwovens and sponges towards practical applications of waterproofing, thermal insulation, and electromagnetic shielding/absorption // Materials Today Nano. 2024. Vol. 25. Art. 100452. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2024.100452>
7. Azmami O., Sajid L., Majid S., Ahmadi Z. El, Benayada A., Gmouh S. Development and application of nonwovens based on palm fiber as reinforcements of unsaturated polyester // Journal of Composite Materials. 2023. Vol. 57, № 5. P. 1035–1054. <https://doi.org/10.1177/00219983221148824>
8. Gaynor J. G., Szlek D. B., Kwon S., Tiller P. S., Byington M. S., Argyropoulos D. S. Lignin use in nonwovens: A review // BioResources. 2022. Vol. 17, № 2. P. 3445–3488. <https://doi.org/10.15376/biores.17.2.Gaynor>
9. Tamzid F., Sakhawat S. B., Rashid T. U. Chitosan based electrospun nanofibrous materials: A sustainable alternative for food packaging // Trends in Food Science & Technology. 2024. Vol. 151. Art. 104617. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104617>
10. Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформования на скорость



- образования и диаметр волокон из хитозана // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 11. С. 109–112.
11. Jiang S., Cheong J. Y., Nam J. S., Kim I.-D., Agarwal S., Greiner A. High-density fibrous polyimide sponges with superior mechanical and thermal properties // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. Vol. 12, № 16. P. 19006–19014. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02004>
 12. Yao K., Song C., Fang H., Wang F., Chen L., Jiang S., Zha G., Hou H. Freezing-extraction/vacuum-drying method for robust and fatigue-resistant polyimide fibrous aerogels and their composites with enhanced fire retardancy // *Engineering*. 2023. Vol. 21. P. 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.024>
 13. Tao D., Li X., Dong Y., Zhu Y., Yuan Y., Ni Q., Fu Y., Fu S. Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile // *Composites Science and Technology*. 2020. Vol. 188. Art. 107992. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.107992>
 14. Zhao J., Zhu W., Wang X., Liu L., Yu J., Ding B. Fluorine-free waterborne coating for environmentally friendly, robustly water-resistant, and highly breathable fibrous textiles // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14, № 1. P. 1045–1054. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08595>
 15. Cheng X. Q., Jiao Y., Sun Z., Yang X., Cheng Z., Bai Q., Zhang Y., Wang K., Shao L. Constructing scalable superhydrophobic membranes for ultrafast water–oil separation // *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, № 2. P. 3500–3508. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00158>
 16. Lee S., Park J., Kim M.C., Kim M., Park P., Yoon I.-J., Nah J. Polyvinylidene fluoride core–shell nanofiber membranes with highly conductive shells for electromagnetic interference shielding // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Vol. 13, № 21. P. 25428–25437. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06230>
 17. Yue Y., Gong X., Jiao W., Li Y., Yin X., Si Y., Yu J., Ding B. In situ electrospinning of thymol-loaded polyurethane fibrous membranes for waterproof, breathable, and antibacterial wound dressing application // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 592. P. 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.048>
 18. Liang Y., Ju J., Deng N., Zhou X., Yan J., Kang W., Cheng B. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 442. P. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.126>
 19. Drobny J. G. Fluoroplastics. iSmithers Rapra Publ., 2005. 192 p. (Rapra Technology Limited).
 20. Drobny J. G., Ebnesajjad S. Technology of Fluoropolymers: A Concise Handbook. CRC Press, 2023. 348 p.
 21. Ohkura M., Morizawa Y. Chapter 4: Fluoroplastics and fluoroelastomers – basic chemistry and high-performance applications // *Fluorinated Polymers* / eds. B. Ameduri, H. Sawada. 2016. Vol. 2. P. 80–109 (Polymer Chemistry Series). <https://doi.org/10.1039/9781782629368-00080>
 22. Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science*. 2017. Vol. 358, № 6364. P. 745–750. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
 23. Kostopoulou A., Brintakis K., Nasikas N. K., Stratakis E. Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage // *Nanophotonics*. 2019. Vol. 8, № 10. P. 1607–1640. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0119>
 24. Wang S., Yousefi Amin A.A., Wu L., Cao M., Zhang Q., Ameri T. Perovskite nanocrystals: Synthesis, stability, and optoelectronic applications // *Small Structures*. 2021. Vol. 2, № 3. Art. 2000124. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000124>
 25. Li Q., Zhao Y., Guo J., Zhou Q., Chen Q., Wang J. On-surface synthesis: A promising strategy toward the encapsulation of air unstable ultra-thin 2D materials // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, № 8. P. 3799–3804. <https://doi.org/10.1039/C7NR09178H>
 26. Fedorov P. P., Semashko V. V., Korableva S. L. Lithium rare-earth fluorides as photonic materials: 1. Physicochemical characterization // *Inorganic Materials*. 2022. Vol. 58, № 3. P. 223–245. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030049>
 27. Ковыршина А. А., Цюпка Д. В., Попова Н. Р., Горячева И. Ю., Горячева О. А. Модификация наночастиц оксида церия полимерными материалами // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 281–289. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-281-289>, EDN: WLYPMD
 28. Jacobs V., Anandjiwala R. D., Maaza M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 115, № 5. P. 3130–3136. <https://doi.org/10.1002/app.31396>
 29. Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model // *Polymer*. 2007. Vol. 48, № 23. P. 6913–6922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
 30. Anon Image Processing and Analysis in Java. URL: <https://imagej.net/ij/index.html> (дата обращения: 26.05.2024).
 31. Wang Z., Cui Y., Wang J., Yang X., Wu Y., Wang K., Gao X., Li D., Li Y., Zheng X.-L., Zhu Y., Kong D., Zhao Q. The effect of thick fibers and large pores of electrospun poly(ε-caprolactone) vascular grafts on macrophage polarization and arterial regeneration // *Biomaterials*. 2014. Vol. 35, № 22. P. 5700–5710. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.078>
 32. Sedlak P., Sobola D., Gajdos A., Dallae R., Nebojsa A., Kubersky P. Surface analyses of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] solid polymer electrolyte // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 16. Art. 2678. <https://doi.org/10.3390/polym13162678>
 33. Kmetík M., Kopál I., Král M., Dendisová M. Characterization of modified PVDF membranes using fourier transform infrared and raman microscopy



- and infrared nanoimaging: Challenges and advantages of individual methods // *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, № 23. P. 24685–24694. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01197>
34. Kaspar P., Sobola D., Částková K., Dallaev R., Štátná E., Sedlák P., Knápek A., Trčka T., Holcman V. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 6. Art. 1428. <https://doi.org/10.3390/ma14061428>
 35. Punetha D., Kumar A., Pandey S.K., Chakrabarti S. Tertiary nanocomposite-based self-powered E-skin as energy harvester and electronic nose // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, № 2. P. 160. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11776-x>
- ### References
1. Batra S. K., Pourdeyhi B. *Introduction to Nonwovens Technology*. Destech Publications, Inc., 2012. 366 p.
 2. Inozemtseva O. A., Salkovskiy Y. E., Severyukhina A. N., Vidyasheva I. V., Petrova N. V., Metwally H. A., Stetciura I. Y., Gorin D. A. Electrospinning of functional materials for biomedicine and tissue engineering. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 3, pp. 251–274 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4435?locatt=label:RUSSIAN>
 3. Martínez-Hergueta F., Ridruejo A., González C., LLorca J. Ballistic performance of hybrid nonwoven/woven polyethylene fabric shields. *International Journal of Impact Engineering*, 2018, vol. 111, pp. 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.08.011>
 4. Russell S. J., ed. *Handbook of Nonwovens*. Woodhead Publishing, 2006. 530 p.
 5. Wendorff J. H., Agarwal S., Greiner A. *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012. 241 p.
 6. Li S., Duan G., Zhang G., Yang H., Hou H., Dai Y., Sun Y., Jiang S. Electrospun nanofiber nonwovens and sponges towards practical applications of waterproofing, thermal insulation, and electromagnetic shielding/absorption. *Materials Today Nano*, 2024, vol. 25, art. 100452. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2024.100452>
 7. Azmami O., Sajid L., Majid S., Ahmadi Z. El, Benayada A., Gmouh S. Development and application of nonwovens based on palm fiber as reinforcements of unsaturated polyester. *Journal of Composite Materials*, 2023, vol. 57, no. 5, pp. 1035–1054. <https://doi.org/10.1177/00219983221148824>
 8. Gaynor J. G., Szlek D. B., Kwon S., Tiller P. S., Byington M. S., Argyropoulos D. S. Lignin use in nonwovens: A review. *BioResources*, 2022, vol. 17, no. 2, pp. 3445–3488. <https://doi.org/10.15376/biores.17.2>
 9. Tamzid F., Sakhawat S. B., Rashid T. U. Chitosan based electrospun nanofibrous materials: A sustainable alternative for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, vol. 151, art. 104617. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104617>
 10. Dmitriev Yu. A., Shipovskaya A. B., Kossovich L. Yu. Influence of spinning solution characteristics and electroforming parameters on the formation rate and diameter of chitosan fibers. *News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 54, no. 11, pp. 109–112 (in Russian).
 11. Jiang S., Cheong J. Y., Nam J. S., Kim I.-D., Agarwal S., Greiner A. High-density fibrous polyimide sponges with superior mechanical and thermal properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, vol. 12, no. 16, pp. 19006–19014. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02004>
 12. Yao K., Song C., Fang H., Wang F., Chen L., Jiang S., Zha G., Hou H. Freezing-extraction/vacuum-drying method for robust and fatigue-resistant polyimide fibrous aerogels and their composites with enhanced fire retardancy. *Engineering*, 2023, vol. 21, pp. 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.024>
 13. Tao D., Li X., Dong Y., Zhu Y., Yuan Y., Ni Q., Fu Y., Fu S. Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile. *Composites Science and Technology*, 2020, vol. 188, art. 107992. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.107992>
 14. Zhao J., Zhu W., Wang X., Liu L., Yu J., Ding B. Fluorine-free waterborne coating for environmentally friendly, robustly water-resistant, and highly breathable fibrous textiles. *ACS Nano*, 2020, vol. 14, no. 1, pp. 1045–1054. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08595>
 15. Cheng X. Q., Jiao Y., Sun Z., Yang X., Cheng Z., Bai Q., Zhang Y., Wang K., Shao L. Constructing scalable superhydrophobic membranes for ultrafast water – oil separation. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 2, pp. 3500–3508. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00158>
 16. Lee S., Park J., Kim M.C., Kim M., Park P., Yoon I.-J., Nah J. Polyvinylidene fluoride core-shell nanofiber membranes with highly conductive shells for electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, vol. 13, no. 21, pp. 25428–25437. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06230>
 17. Yue Y., Gong X., Jiao W., Li Y., Yin X., Si Y., Yu J., Ding B. In situ electrospinning of thymol-loaded polyurethane fibrous membranes for waterproof, breathable, and antibacterial wound dressing application. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, vol. 592, pp. 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.048>
 18. Liang Y., Ju J., Deng N., Zhou X., Yan J., Kang W., Cheng B. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 442, pp. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.126>
 19. Drobny J. G. *Fluoroplastics*. iSmithers Rapra Publ., 2005. 192 p. (Rapra Technology Limited).
 20. Drobny J. G., Ebnesajjad S. *Technology of Fluoropolymers: A Concise Handbook*. CRC Press, 2023. 348 p.
 21. Ohkura M., Morizawa Y. Chapter 4: Fluoroplastics and fluoroelastomers – basic chemistry and high-performance applications. In: Ameduri B., Sawada H., eds. *Fluorinated Polymers*, 2016, vol. 2, pp. 80–109 (Polymer Chemistry Series). <https://doi.org/10.1039/9781782629368-00080>



22. Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 2017, vol. 358, no. 6364, pp. 745–750. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
23. Kostopoulou A., Brintakis K., Nasikas N. K., Stratakis E. Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage. *Nanophotonics*, 2019, vol. 8, no. 10, pp. 1607–1640. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0119>
24. Wang S., Yousefi Amin A.A., Wu L., Cao M., Zhang Q., Ameri T. Perovskite nanocrystals: Synthesis, stability, and optoelectronic applications. *Small Structures*, 2021, vol. 2, no. 3, art. 2000124. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000124>
25. Li Q., Zhao Y., Guo J., Zhou Q., Chen Q., Wang J. On-surface synthesis: A promising strategy toward the encapsulation of air unstable ultra-thin 2D materials. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 8, pp. 3799–3804. <https://doi.org/10.1039/C7NR09178H>
26. Fedorov P. P., Semashko V. V., Korableva S. L. Lithium rare-earth fluorides as photonic materials: 1. Physico-chemical characterization. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 223–245. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030049>
27. Kovyrshina A. A., Tsyupka D. V., Popova N. R., Goryacheva I. Yu., Goryacheva O. A. Modification of cerium oxide nanoparticles with polymeric materials. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 281–289. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-281-289>, EDN: WLYPMD
28. Jacobs V., Anandjiwala R. D., Maaza M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 115, no. 5, pp. 3130–3136. <https://doi.org/10.1002/app.31396>
29. Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*, 2007, vol. 48, no. 23, pp. 6913–6922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
30. *Anon Image Processing and Analysis in Java*. Available at: <https://imagej.net/ij/index.html> (accessed May 26, 2024).
31. Wang Z., Cui Y., Wang J., Yang X., Wu Y., Wang K., Gao X., Li D., Li Y., Zheng X.-L., Zhu Y., Kong D., Zhao Q. The effect of thick fibers and large pores of electrospun poly(ϵ -caprolactone) vascular grafts on macrophage polarization and arterial regeneration. *Biomaterials*, 2014, vol. 35, no. 22, pp. 5700–5710. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.078>
32. Sedlak P., Sobola D., Gajdos A., Dallaev R., Nebojsa A., Kubersky P. Surface analyses of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] solid polymer electrolyte. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 16, art. 2678. <https://doi.org/10.3390/polym13162678>
33. Kmetík M., Kopal I., Král M., Dendisová M. Characterization of modified PVDF membranes using fourier transform infrared and raman microscopy and infrared nanoimaging: Challenges and advantages of individual methods. *ACS Omega*, 2024, vol. 9, no. 23, pp. 24685–24694. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01197>
34. Kaspar P., Sobola D., Částková K., Dallaev R., Šťastná E., Sedlák P., Knápek A., Trčka T., Holcman V. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 6, art. 1428. <https://doi.org/10.3390/ma14061428>
35. Punetha D., Kumar A., Pandey S.K., Chakrabarti S. Tertiary nanocomposite-based self-powered E-skin as energy harvester and electronic nose. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, vol. 35, no. 2, pp. 160. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11776-x>

Поступила в редакцию 28.11.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024;
принята к публикации 10.12.2024; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 28.11.2024; approved after reviewing 02.12.2024;
accepted for publication 10.12.2024; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 163–170

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 163–170

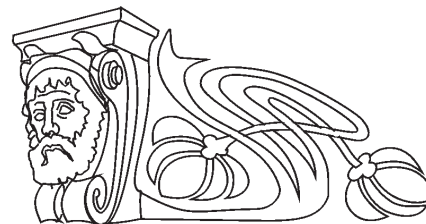
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-163-170>, EDN: ILWVXE

Научная статья

УДК 544.478.13

Влияние давления на состав продуктов каталитического превращения н-гексана



Е. А. Ашихмин ✉, В. С. Наумов, С. Б. Ромаденкина, Т. В. Аниськова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Ашихмин Егор Александрович, магистрант Института химии, ashikhmin.yegor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8317-6110>

Наумов Владислав Станиславович, магистрант Института химии, vladislav.naumov02@mail.ru

Ромаденкина Светлана Борисовна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности, romadenkina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7035-7193>

Аниськова Татьяна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности, aniskovatv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1988-323X>

Аннотация. В настоящее время наиболее распространённым промышленным способом получения высококачественного бензина, характеризующегося высокими значениями октанового числа, с умеренным содержанием ароматических углеводородов и, в частности, бензола, является каталитический риформинг. В текущей тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности перспективным методом для облагораживания прямогонных моторных топлив является цеоформинг, где за счёт сочетания наиболее оптимальных параметров осуществляется получение высокооктановых бензинов с наилучшими эксплуатационными и экологическими характеристиками. Изучено влияние давления при превращении н-гексана на каталитической системе в диапазоне от 3 до 7 атм на выход и состав продуктов. Процесс проводился при температуре 450°C в инертной среде. В качестве носителя использован высокомолекулярный цеолит ЦВМ (ZSM-5). Гексан нормального строения использован в качестве сырья для изучения активности новой каталитической системы. Данное сырьё было выбрано в связи с тем, что он обладает способностью к реакции ароматизации, а также присутствует в сырье для получения моторных топлив – цеоформинг. Полученный газ содержит в своём составе углеводороды C₁-C₅. В данной работе определено, что увеличение давления на используемом катализаторе приводит к повышению октанового числа с 95.4 до 100.3 по исследовательскому методу и с 87.1 до 94.5 по моторному методу, за счёт увеличения в составе полученного катализа ароматических углеводородов и парафинов изомеризованного строения. Наибольшее значение октанового числа жидкого продукта достигается при давлении 7 атм.

Ключевые слова: химическая технология, нефтехимия, превращение, цеоформинг, катализаторы, моторное топливо, н-гексан, неодим

Для цитирования: Ашихмин Е. А., Наумов В. С., Ромаденкина С. Б., Аниськова Т. В. Влияние давления на состав продуктов каталитического превращения н-гексана // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 163–170. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-163-170>, EDN: ILWVXE

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

Article

The influence of pressure on the composition of products from the catalytic conversion of n-hexane

Е. А. Ashikhmin ✉, V. S. Naumov, S. B. Romadenkina, T. V. Aniskova

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Egor A. Ashikhmin, ashikhmin.yegor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8317-6110>

Vladislav S. Naumov, vladislav.naumov02@mail.ru

Svetlana B. Romadenkina, romadenkina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7035-7193>

Tatiana V. Aniskova, aniskovatv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1988-323X>

Abstract. At present, the most common industrial method for producing high-quality gasoline, characterized by high octane numbers and moderate aromatic hydrocarbon content, particularly benzene, is catalytic reforming. In the current trend of oil refining industry development, a promising method for improving straight-run motor fuels is co-processing, where the combination of the most optimal parameters allows for the production of high-octane gasolines with the best performance and environmental characteristics. This work studies the effect of pressure



the conversion of n-hexane in a catalytic system in the range of 3 to 7 atm on the yield and composition of products. The process was conducted at a temperature of 450 °C in an inert atmosphere. A high molecular weight zeolite, ZSM-5, has been used as the support. n-Hexane has been used as the feedstock to study the activity of the new catalytic system. This feedstock has been chosen due to its ability to undergo aromatization reactions and its presence in the feed for producing motor fuels–co-processing. The obtained hydrocarbon gas contains carbon chain lengths from C₁ to C₅. This study has determined that increasing the pressure on the used catalyst leads to an increase in the octane number from 95.4 to 100.3 by the research method and from 87.1 to 94.5 by the motor method, due to an increase in the composition of aromatic hydrocarbons and isomerized paraffin hydrocarbons in the produced catalyst. The highest octane number is achieved at a pressure of 7 atm.

Keywords: chemical technology, petrochemistry, conversion, zeoforming, catalysts, motor fuel, n-hexane, neodymium

For citation: Ashikhmin E. A., Naumov V. S., Romadenkina S. B., Aniskova T. V. The influence of pressure on the composition of products from the catalytic conversion of n-hexane. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 163–170 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-163-170>, EDN: ILWVXE

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

Введение

В настоящее время к наиболее перспективным процессам вторичной переработки нефти относится цеоформинг. Одним из его важнейших критериев является ведение технологического режима при оптимальных параметрах процесса, благодаря чему достигаются наилучшие эксплуатационные и экологические характеристики товарного продукта. Таким образом, исследование влияния технологических параметров процесса цеоформинга при использовании различных углеводородов в качестве сырья на выход, фракционный состав, значение октанового числа получаемых продуктов является крайне актуальной задачей [1–3].

Одним из возможных способов повышения маржинальности процесса каталитического риформинга является снижение себестоимости выработки продукции путем применения менее дорогостоящих катализаторов.

На большинстве существующих установок каталитического риформинга применяются платиносодержащие катализаторы, модифицированные промоторами (Re, Pd, Sn). Одним из перспективных направлений в этой области является исследование катализаторов, не содержащих благородные металлы.

Известны исследования, направленные на риформирование н-гексана и н-гептана с применением цеолитсодержащих катализаторов, которые показывают, что интенсификация реакций ароматизации происходит в температурном диапазоне от 350 до 450° С [4, 5].

Металлы V–VII группы обладают особой активностью в каталитических системах благодаря тому, что f-орбитали не полностью заполнены из-за специфической электронной атомной структуры. Данные металлы могут выступать в качестве металлических центров на поверхности катализатора [6–8].

Выбор в качестве сырья гексана нормального строения обусловлен рядом причин:

- способностью н-гексана вступать в реакции циклизации, в результате которых образуется бензол, содержание которого в товарном продукте согласно российским стандартам ограничивается 1,0 мас. %, вследствие образования из последнего канцерогенного бензопирена, при сгорании топлива;

- количеством атомов углерода в гексане, поскольку замечено, что углеводороды, имеющие в своей структуре значительное количество атомов углерода, с большей вероятностью подвергнутся превращению при аналогичных параметрах риформинга и цеоформинга;

- структурная симметрия и преобладающее количественное содержание н-гексана в промышленном сырье делают его идеальным выбором.

Материалы и методы

Процесс цеоформинга проводился на установке высокого давления (рис. 1).

Перед проведением экспериментов установка нагревалась до нужного температурного режима при помощи ТЕРМОДАТа под необходимым давлением в токе азота, подаваемого из баллона. При помощи ручки 34 регулятора давления РПС.2 выставляется необходимое давление, которое контролируется по манометру, установленному в корпусе регулятора, и далее через вентиль В3.4 подаётся в реакторную систему (см. рис. 1). Также производилось обезвоздушивание линий на насосе с помощью промывки жидком реагентом, который через клапан КР.3 сливался в приготовленную приёмную ёмкость. Через запорный клапан В3.5 и обратный клапан азот подаётся в каталитический реактор. На линии подачи установлен датчик давления, соединённый с прибором

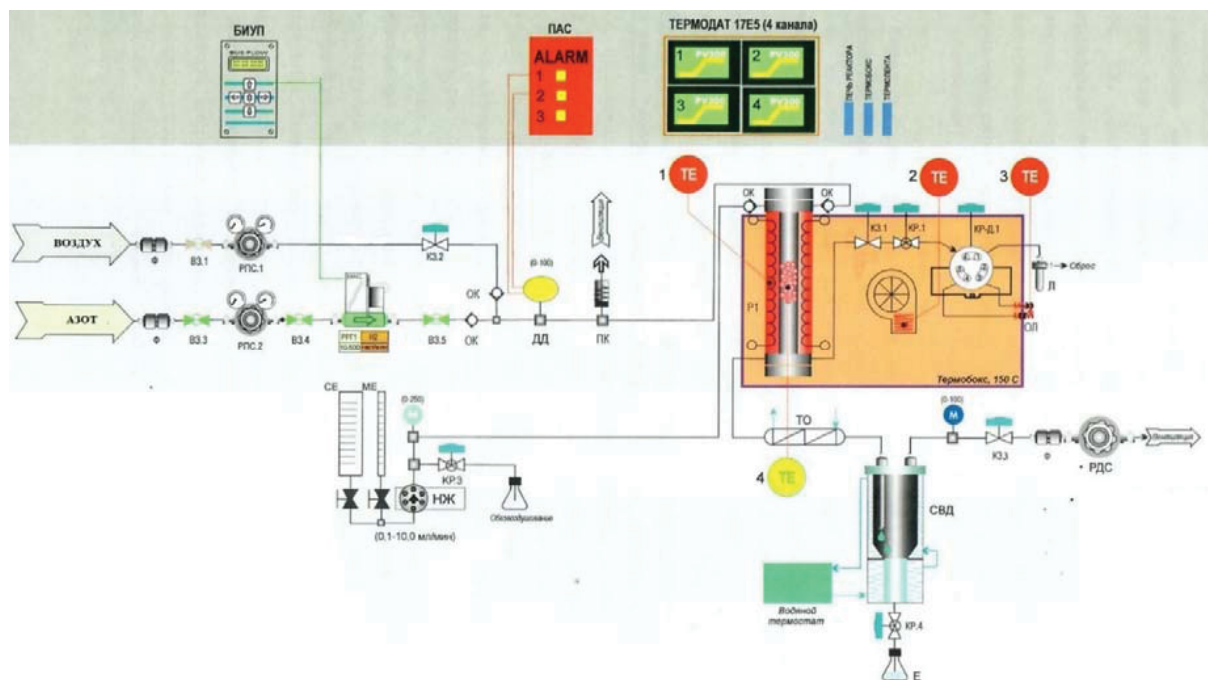


Рис. 1. Технологическая схема установки высокого давления: ВЗ – вентиль запорный, РПС – регулятор давления газа «после себя», СЕ – сырьевая смесь, МЕ – мерная емкость, НЖ – насос жидкостной дозировочный, Ф – противопыльный фильтр, РРГ – регулятор расхода газа, ОК – обратный клапан, М – манометр показывающий, МК – манометр контактный, ПК – предохранительный клапан, ТЕ – термоэлектрический преобразователь ТХА, Р – реактор высокого давления, ТО – трубчатый теплообменник, СВД – сепаратор высокого давления, КЗ – клапан запорный, КР – клапан регулирующий, ОЛ – обогреваемая лента, ДД – датчик давления, Е – емкость приемная, РДС – регулятор давления газа «до себя», БПИ – блок питания/ управления/ индикации, ПАС – прибор аварийной сигнализации, МРТ – микропроцессорный регулятор температуры (цвет онлайн)

Fig. 1. Technological diagram of a high-pressure installation: VZ – shut-off valve, RPS – gas pressure regulator ‘after itself’, SE – feedstock mixture, ME – measuring vessel, NJ – liquid dosing pump, F – dust filter, RRG – gas flow regulator, OK – check valve, M – pressure gauge, MK – contact pressure gauge, PK – safety valve, TE – thermoelectric transducer TХА, R – high-pressure reactor, TO – tubular heat exchanger, SVD – high-pressure separator, KZ – shut-off valve, KR – regulating valve, OL – heated tape, DD – pressure sensor, E – receiving vessel, RDS – gas pressure regulator “before itself”, BPI – power/control/indication unit, PAS – emergency alarm device, MRT – microprocessor temperature regulator (color online)

аварийной сигнализации и пружинным клапаном. При превышении или понижении давления на 10% датчик замыкает один из контактов и устройство ПАС обесточивает питание на установку с перекрыванием подачи газа с помощью предохранительного клапана. Жидкое исходное сырьё, из сырьевой ёмкости и мерной ёмкости, подключается к реакторной системе и подается на жидкостной насос. Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реакторный блок снабжён контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора. После превращения полученные продукты поступают в холодильник и сепаратор высокого давления, далее конденсат сливается через клапан регулирующий (КР.4) в приёмник конденсата Е. Газовый продукт выходит из сепаратора высокого давления через

боковой штуцер, клапан затворный (КЗ.3), редуктор обратного давления в газометр (см. рис. 1).

В результате цеоформинга сырья получены жидкие компоненты сложного состава, содержащие атомы углерода от 1 до 16, а также углеводороды $C_1 - C_5$ в газообразной фазе, которые проанализированы на хроматографах «Кристалл-2000» и «Кристалл-5000». Программное обеспечение «Chromatec Analytic» использовано для расчета подробного состава полученных смесей, относительной плотности, фракционного состава и октанового числа продукта [9].

Цеоформинг н-гексана осуществлялся на каталитической системе с добавлением редкоземельного активного компонента – неодима. Активный компонент наносился пропиточным методом в количестве 1,5 мас. % на высокомолекулярный цеолит. Приготовленные растворы для



пропитки тестировались на спектрофотометре SHIMADZUUV-1800 для определения массы осевшего активного компонента на носитель [10, 11]. Получен катализатор Nd/ЦВМ с содержанием активного компонента 0,6 % мас.

Необходимо отметить, что процесс превращения углеводородного сырья проводился при температуре 450° С, так как данное значение входит в рабочий температурный диапазон процесса цеоформинга и позволяет достичь наиболее оптимальных эксплуатационных и экологических характеристик конечного продукта.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по превращению н-гексана осуществляли на установке высокого давления в присутствии катализатора Nd/ЦВМ

в течение 1 ч при температуре 450° С, при давлении 3–7 атм (шаг 2 атм) в среде азота, скорость подачи газа 2 л/ч, объем загруженного катализатора 8 см³. Активация катализатора Nd/ЦВМ проходила в течение 2 ч в токе воздуха при температуре 500°С.

Результаты превращения н-гексана на каталитической системе при температуре 450° С и различных давлениях (3, 5 и 7 атм) отображены в материальных балансах процессов (табл. 1).

На основании анализа данных табл. 1 можно говорить о том, что повышение давления приводит к понижению выхода жидкого катализата, и, следовательно, выход газообразных продуктов, наоборот, увеличивается. Снижение рабочего давления в реакторах установки каталитического риформинга способствует увеличению выхода целевого продукта, однако снижается срок службы катализатора.

Таблица 1 / Table 1

Материальный баланс превращения н-гексана при температуре 450° С и различных давлениях
The material balance of n-hexane transformation at a temperature of 450°С and various pressures

Приход / Before			Расход / After						
Вещество / Substance	г / g	%	Продукты Products	3 атм / atm		5 атм / atm		7 атм / atm	
				г / g	%	г / g	%	г / g	%
н-гексан / n-hexane	200.0	100.0	Жидкие продукты / Liquid product	73.4	36.7	76.7	38.3	70.0	35.0
			Газовые продукты / Gaseous product	118.6	59.3	120.0	60.0	128.2	64.1
			Потери / Losses	8.0	4.0	3.3	1.7	1.8	0.9
Сумма / Sum	200.0	100.0	Сумма / Sum	200.0	100.0	200.0	100.0	200.0	100.0

В табл. 2 представлены данные о влиянии давления на степень превращения исходного сырья на каталитической системе Nd/ЦВМ при температуре 450° С.

Таблица 2 / Table 2

Степень превращения н-гексана при температуре 450°С и разных давлениях
The degree of conversion of n-hexane at a temperature of 450°С and different pressures

Давление процесса, атм / Process pressure, atm	Степень превращения, % / Degree of conversion, %
3	98.0
5	97.5
7	98.0

Данные, представленные в табл. 2, позволяют сделать вывод, что на данном катализаторе при всех изучаемых параметрах процесса достигается степень превращения не менее 97%. Повышение давления в процессе превращения н-гексана на катализаторе Nd/ЦВМ не оказывает значительного влияния на степень превращения.

В табл. 3 представлены данные по составу газообразных продуктов превращения н-гексана при различном давлении.

В результате превращения углеводородного сырья с увеличением давления до 7 атм наблюдается увеличение выхода легких газообразных продуктов (таких как водорода с 2,1 до 6,7; метана с 2,6 до 7,2; этилена с 3,8 до 4,5 и пропена с 17,5 до 40,7) и уменьшение



Таблица 3 / Table 3

Состав газообразных продуктов превращения углеводородного сырья при температуре 450° С при разных давлениях
The composition of gaseous products from the conversion of hydrocarbon feedstock at a temperature of 450° C under different pressures

Компонент / Component	Выход продуктов, % мас. / Product output, % by mass		
	3 атм / atm	5 атм / atm	7 атм / atm
H ₂	2.1	4.7	6.7
CH ₄	2.6	3.6	7.2
C ₂ H ₄	3.8	4.5	–
C ₂ H ₆	2.4	10.1	2.4
C ₃ H ₆	17.5	15.3	40.7
C ₃ H ₈	58.1	51.7	35.7
C ₄ H ₁₀	–	–	2.1
C ₅ H ₁₂	13.5	10.1	5.2
Итого / Total	100.0	100.0	100.0

более тяжелых (пентан с 13,5 до 5,2), что свидетельствует об увеличении вклада реакций крекинга.

В табл. 4 приведен основной групповой состав жидких продуктов превращения при превращении н-гексана при различных давлениях.

Таблица 4 / Table 4

Основной групповой состав продуктов превращения нормального гексана на цеолитном катализаторе при температуре 450° С при разных давлениях
The main group composition of the products from the conversion of normal hexane over a zeolite catalyst at a temperature of 450° C under different pressures

Компоненты продуктов / Product Components	Выход продуктов, % мас. / Product output, % by mass		
	3 атм / atm	5 атм / atm	7 атм / atm
Ароматические углеводороды / Aromatic Hydrocarbons	48.3	51.4	59.1
Бензол / Benzene	6.1	7.2	3.2
н-парафины n-Paraffins	10.7	6.9	4.1
і-парафины i-Paraffins	13.0	15.7	19.8
Нафтыны Naphthenes	11.3	9.7	7.2
Олефины Olefins	10.6	9.1	6.6
Итого Total	100,0	100,0	100,0

Из представленных в табл. 4 данных можно сделать вывод, что с повышением давления процесса содержание в жидком продукте парафинов

нормального строения и бензола уменьшается, а содержание изопарафинов и ароматических соединений, наоборот, увеличивается (рис. 2).

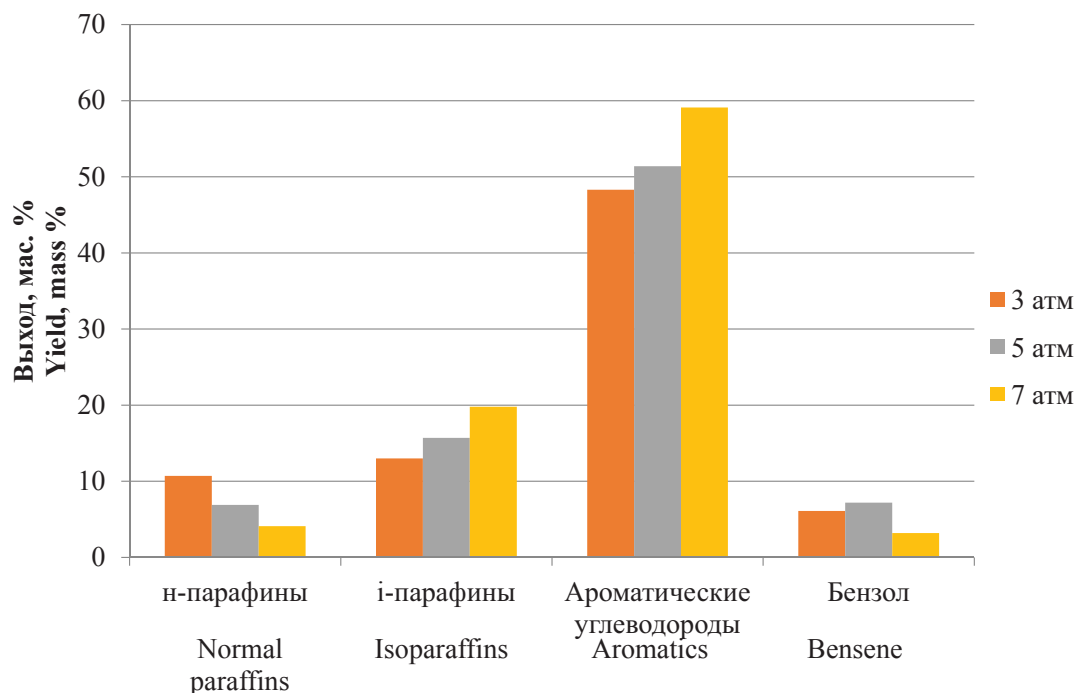


Рис. 2. Влияние давления на выходы продуктов катализата (цвет онлайн)
 Fig. 2. The influence of pressure on the yields of catalyst products (color online)

Анализ данных диаграммы позволяет говорить о превалировании в жидком продукте углеводородов ароматического строения, что способствует увеличению октанового числа полученного бензина.

Содержание бензола в моторном топливе является особым показателем, который строго регламентируется стандартами ЕВРО. Из диаграммы видно, что наименьшее содержание бензола в полученном продукте наблюдается при температуре 450° С и давлении 7 атм, но данные показатели превышают допустимые значения в 1 мас. %.

Незначительное образование коксовых отложений в результате превращений позволяет говорить о большом межрегенерационном периоде исследуемых каталитических систем.

Октановое число является важным эксплуатационным свойством бензинов. Зависимость изменения октанового числа в зависимости от давления на изучаемой каталитической системе представлена в табл. 5.

Максимальные значения октановых чисел наблюдаются при 7 атм, это объясняется содержанием в риформате углеводородов арома-

Таблица 5 / Table 5

Зависимость октанового числа цеоформата по исследовательскому и моторному методу, полученного на катализаторе Nd/ЦВМ при различном давлении
The dependence of the octane number of ceroformate by research and motor methods obtained on the Nd/CVM catalyst at different pressures

Давление процесса, атм / Process pressure, atm	Октановое число / Octane number	
	Исследовательский метод / Research method	Моторный метод / Motor method
3	95.4	87.1
5	98.1	92.5
7	100.3	94.9



тического строения и парафинов изомерного строения, обладающих самой большой детонационной стойкостью.

Таким образом, установлено, что при температуре 450° С и давлении 7 атм наблюдаются оптимальные выходы ароматических соединений (59.1 мас. %), изопарафинов (14.1 мас. %) и бензола (3.2 мас. %), величина октанового числа составляет 100.3 пунктов по исследовательскому методу и 94.9 пунктов по моторному методу, степень конверсии – 98%.

Список литературы

1. Алтынов А. А., Богданов И. А., Киргина М. В. Исследование влияния температуры процесса цеоформинга на состав получаемых продуктов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XX Междунар. науч.-практ. конф. им. профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 20–23 мая 2019 г.). Томск : ТПУ, 2019. С. 335–336.
2. Аниськова Т. В., Ромаденкина С. Б., Кузьмина Р. И. Превращение стабильного катализата установки каталитического риформинга на катализаторе R-98 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 394–396. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-394-396>
3. Внуков И. В., Ашихмин Е. А., Ромаденкина С. Б., Аниськова Т. В. Исследование активности бифункциональных катализаторов на превращение н-гексана // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 272–279. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-3-272-279>, EDN: XVTDKC
4. Пат. 2493910 Российская Федерация. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола / В. И. Ерофеев, Л. А. Егорова, М. В. Ерофеев. Заявка № 2012130514/04 от 17.07.20124; опублик. 27.09.2013, Бюл. № 27.
5. Величина Л. М. Отечественные технологии безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Химическая технология. 2008. Т. 9, № 4. С. 158–166.
6. Пат. 2635353 Российская Федерация. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А. С. Белый, И. Е. Удрас, М. Д. Смоликов, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Белопухов, Д. О. Кондрашев, А. В. Клейменов, А. М. Егизарьян. Заявка № 2016146253 от 24.11.2016; опублик. 13.11.2017, Бюл. № 32.
7. Ашихмин Е. А., Внуков И. В., Ромаденкина С. Б., Аниськова Т. В. Превращение стабильного гидрогенизата на каталитических системах Pt/ЦВМ,

Pt/ЦВМ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 4. С. 398–404. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-398-404>, EDN: EIJLEK

8. Муниров Т. А., Давлетшин А. Р., Ахметов А. Ф., Шириязданов Р. Р., Хамзин Ю. А., Ганцев А. В., Амангельдиев Д. М. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2018. № 5. С. 58–77. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2018-5-58-77>
9. Быков Р. А., Быкова В. В. Оценка термодинамической вероятности превращений углеводородов стабильного газового конденсата в процессе цеоформинга // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXIV Международного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне : в 2 т. (Томск, 6–10 апреля 2020 г.). Томск : ТПУ, 2020. Т. 2. С. 276–277.
10. Иванцова Е. А. Фотоколориметрический метод // Проблемы науки. 2015. № 1. С. 5–7.
11. Пат. 2712077 Российская Федерация. Способ получения катализатора и сам катализатор / Ю. Бауэр, Р. Дотцель, Й. В. Мюнх. Заявка № 2016141916 от 27.03.2015; опублик. 27.01.2020, Бюл. № 3.

References

1. Altynov A. A., Bogdanov I. A., Kirgina M. V. Study of the influence of process temperature in zeoforming on the composition of products obtained. In: *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XX Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. im. professora L. P. Kuleva studentov i molodykh uchenykh* [Chemistry and Chemical Technology in the 21st Century: Proceedings of the 20th International scientific and practical conference named after professor L. P. Kulev for students and young scientists (Tomsk, May 20–23, 2019)]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2019, pp. 335–336 (in Russian).
2. Aniskova T. V., Romadenkina S. B., Kuzmina R. I. Transformation of a stable catalyst of catalytic riforming facility with using the catalyst R-98. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 394–396 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-394-396>
3. Vnukov I. V., Ashikhmin E. A., Romadenkina S. B., Aniskova T. V. Study of the activity of bifunctional catalyzers on the transformation of n-hexane. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 272–279 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-3-272-279>, EDN: XVTDKC
4. Patent 2493910 RF. Zeolite-containing catalyst, method for its production, and method for converting straight-run gasoline fractions into a high-octane gasoline component with low benzene content. V. I. Erofeev,



- L. A. Egorova, M. V. Erofeev. Application no. 2012-130514/04 dated 17.07.2012; published 27.09.2013, Bulletin no. 27 (in Russian).
5. Velichkina L. M. Domestic technologies for non-hydrogen processing of low-octane gasoline fractions on zeolite-containing catalysts. *Chemical Technology*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 158–166 (in Russian).
 6. Patent 2635353 RF. *Catalyst for reforming gasoline fractions and method for its preparation*. A. S. Belyi, I. E. Udras, M. D. Smolikov, E. V. Zatolokina, D. I. Kir'yanov, E. A. Belopukhov, D. O. Kondrashev, A. V. Kleimenov, A. M. Egizar'yan. Application no. 2016146253 dated 24.11.2016; published. 13.11.2017, Bulletin no. 32.
 7. Ashikhmin E. A., Vnukov I. V., Romadenkina S. B., Aniskova T. V. Transformation of stable hydrogenate on catalytic systems Pt/CVM, Pr/CVM. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 4, pp. 398–404 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-398-404>, EDN: EIJLEK
 8. Munirov T. A., Davletshin A. R., Akhmetov A. F., Shiriyaazdanov R. R., Khamzin Yu. A., Gantsev A. V., Amangeldiev D. M. Study of the raw material aromatization process in reforming on a zeolite-containing catalyst. *Electronic Scientific Journal on Oil and Gas*, 2018, no. 5, pp. 58–77. <https://doi.org/10.17122/og-bus-2018-5-58-77>
 9. Bykov R. A., Bykova V. V. Assessment of the thermodynamic probability of hydrocarbons transformations from stable gas condensate in the zeoforming process. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: trudy XXIII Mezhdunarodnogo simpoziuma im. akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchennykh, posvyashchennogo 75-letiyu Pobedy v Velikoy Otechestvennoy voyne: v 2 t.* [Problems of Geology and Subsurface Development: Proceedings of the XXIII International Symposium named after Academician M. A. Usov for students and young scientists, dedicated to the 75th anniversary of Victory in the Great Patriotic War: in 2 vols. (Tomsk, April 6–10, 2020)]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2020, vol. 2, pp. 276–277 (in Russian).
 10. Ivantsova E. A. Photocolorimetric method. *Problems of Science: Journal*, 2015, no. 1, pp. 5–7 (in Russian).
 11. Patent 2712077 RF. *Method for producing a catalyst and the catalyst itself*. Yu. Bauer, R. Dotzel, Y. V. Münch. Application no. 2016141916 dated 27.03.2015; published 27.01.2020, Bulletin no. 3 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.01.2025; одобрена после рецензирования 02.02.2025;
принята к публикации 04.02.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 15.01.2025; approved after reviewing 02.02.2025;
accepted for publication 04.02.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 171–183

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 171–183

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

Научная статья

УДК 544.344.016+536.445:544.344.013–16–14+66.061

Политермическое исследование фазового поведения и экстрактивной кристаллизации соли в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500



М. А. Карагулова¹, Д. Р. Кирилина², В. В. Данилина³, В. М. Цесаренкова³, Д. Г. Черкасов³ ✉

¹ООО «Нита-Фарм», Россия, 410010, г. Саратов, ул. им. Осипова В. И., д. 1, корп. 3

²ПАО «Озон Фармацевтика», Россия, 445051, Самарская область, г. Тольятти, ул. Фрунзе, влд. 8, офис 304

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Карагулова Мадина Альбековна, инженер физической лаборатории, 09012001madina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1665-7149>

Кирилина Диана Равиловна, главный технолог, diana_1998_09@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6296-4733>

Данилина Вероника Владимировна, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Института химии, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Цесаренкова Виктория Максимовна, студент кафедры общей и неорганической химии Института химии, v.tsesarenkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4227-5392>

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Аннотация. Фазовые равновесия и растворимость изучены визуально-политермическим методом в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава в интервале 10–70° С в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 (ПЭГ-1500). Методом отношения объемов жидких фаз найдена зависимость составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры. Изотермические фазовые диаграммы изученной тройной системы построены при 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 и 70.0° С, определена растворимость компонентов. Установлено, что в интервале 10.0–40.0° С на изотермических диаграммах существует треугольник эвтонического состояния. При всех температурах интервала исследования на изотермах реализуется монотектический треугольник с примыкающими полями насыщенных растворов и расслоения. Рассчитаны коэффициенты распределения ПЭГ-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния. Установлено, что сульфат аммония эффективно высаливает ПЭГ-1500 в интервале 10.0–70.0° С, при этом содержание органического компонента в водной фазе минимально (0.1–0.2 мас. %). Смеси компонентов изученной системы могут быть рекомендованы для экстракции гидрофильных молекул без введения других соединений. Установлено, что ПЭГ-1500 проявляет высокую эффективность как антирастворитель сульфата аммония, что позволяет извлекать эту соль с высокими выходами из ненасыщенных водных растворов при температурах, близких к стандартной. При понижении температуры и увеличении содержания ПЭГ-1500 в водно-солевой смеси выход кристаллов соли возрастает. Обнаружено, что для 38%-ного (мас.) раствора сульфата аммония при введении 60 мас. % ПЭГ-1500 максимальный выход кристаллов (96.4%) соли наблюдали при 30.0° С.

Ключевые слова: расслаивание, фазовая диаграмма, растворимость, экстрактивная кристаллизация, сульфат аммония, полиэтиленгликоль-1500

Благодарности. Авторы благодарят центр коллективного пользования Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского (СГУ) и доцента А. В. Ушакова (Институт химии СГУ) за регистрацию рентгеновских дифрактограмм.

Для цитирования: Карагулова М. А., Кирилина Д. Р., Данилина В. В., Цесаренкова В. М., Черкасов Д. Г. Политермическое исследование фазового поведения и экстрактивной кристаллизации соли в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 171–183. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

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



Article

Polythermal study of phase behavior and extractive crystallization of salt in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethylene glycol-1500

M. A. Karagulova¹, D. R. Kirilina², V. V. Danilina³, V. M. Tsesarenkova³, D. G. Cherkasov³✉

¹“Nita-Pharm” LLC, 3 bldg., 1 Osipov V. I. St., Saratov 410010, Russia

²PJSC “Ozon Pharmaceuticals”, 304 office, 8 poss., Frunze St., Tolyatti 445051, Russia

³Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Madina A. Karagulova, 09012001madina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1665-7149>

Diana R. Kirilina, diana_1998_09@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6296-4733>

Veronica V. Danilina, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Victoria M. Tsesarenkova, v.tsesarenkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4227-5392>

Dmitry G. Cherkasov, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Abstract. Phase equilibria and solubility have been studied by the visual polythermal method in mixtures of components in nine sections of the composition triangle in the range of 10–70° C in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500 (PEG-1500). The dependence of the compositions of solutions corresponding to the critical solubility points of the stratification region on temperature has been found using the liquid phase volume ratio method. Isothermal phase diagrams of the studied ternary system have been constructed at 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 and 70.0°C, the solubility of the components has been determined. It has been found that in the range of 10.0–40.0° C, a triangle of the eutectic state exists on the isothermal diagrams. At all temperatures of the study range, a monotectic triangle with adjacent fields of saturated solutions and stratification is realized on the isotherms. The coefficients of PEG-1500 distribution between the equilibrium liquid phases of the monotectic state have been calculated. It has been found that ammonium sulfate effectively salts out PEG-1500 in the range of 10.0–70.0° C, while the content of the organic component in the aqueous phase is minimal (0.1–0.2 wt.%). Mixtures of the components of the studied system can be recommended for the extraction of hydrophilic molecules without introducing other compounds. It has been found that PEG-1500 exhibits high efficiency as an ammonium sulfate antisolvent, which allows this salt to be extracted with high yields from unsaturated aqueous solutions at temperatures close to the standard one. With a decrease in temperature and an increase in the content of PEG-1500 in the water-salt mixture, the yield of salt crystals increases. It has been found that for a 38 wt.% ammonium sulfate solution with the introduction of 60 wt.% PEG-1500, the maximum yield of salt crystals (96.4%) has been observed at 30.0° C.

Keywords: delamination, phase diagram, solubility, extractive crystallization, ammonium sulfate, polyethyleneglycol-1500

Acknowledgments. The authors thank the Center for Collective Use of Saratov State University and Associate Professor Arseniy V. Ushakov (Institute of Chemistry, Saratov State University) for recording X-ray diffraction patterns.

For citation: Karagulova M. A., Kirilina D. R., Danilina V. V., Tsesarenkova V. M., Cherkasov D. G. Polythermal study of phase behavior and extractive crystallization of salt in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethylene glycol-1500. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 171–183 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

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

Введение

Методы экстракции без использования токсичных и летучих растворителей являются перспективным направлением развития новых технологий в промышленности. Одно из них заключается в использовании водных двухфазных систем, в которых расслаивание появляется при введении солей в растворы различных веществ, например, полиэтиленгликолей. Системы на их основе имеют ряд преимуществ по сравнению классическими экстракционными подходами, таких как: биосовместимость, экономическая доступность и возможность реализации процессов в промышленных масштабах, отсутствие токсичности, горючести и летучести, высокая селективность. Поэтому они рекомендованы к использованию в таких областях, как биотехнология, фармацевтика,

а также для извлечения металлов из водных растворов [1–23]. Одним из наиболее широко используемых полиэтиленгликолей является соединение с молекулярной массой 1500 (ПЭГ-1500) благодаря относительно низкой вязкости в сочетании с хорошей растворяющей способностью гидрофильных молекул. Для расслаивания его водных растворов предложен широкий круг солей, таких как Li_2SO_4 и MgSO_4 [13], $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [14], NaNO_3 [15–18], Na_2SO_4 [13, 19], K_2HPO_4 [5], HCOOK [20], ZnSO_4 [5, 21], $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [22, 23], K_3PO_4 [22]. Однако наибольшее число работ [2–12] посвящено исследованию экстракционных систем, где в качестве высаливателя выступает сульфат аммония. Эта соль сочетает низкую токсичность с высокой доступностью, растворимостью и хорошим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам полярных веществ.



В [2–7] содержатся данные о равновесии жидкость-жидкость в различных тройных системах на основе ПЭГ-1500 с молекулярной массой 1500, сульфата аммония и воды при нескольких температурах. L. Bulgarin с соавторами [3] исследовали влияние различных условий (концентрации ПЭГ-1500 и сульфата аммония, pH) на экстракцию соединений кадмия в присутствии иодид-ионов и определили оптимальные условия для извлечения этих соединений. Показано, что взаимодействие экстрагированного иона металла в фазе, богатой ПЭГ-1500, происходит за счет специфических взаимодействий. В [4] экспериментально изучили жидкостные равновесия при 25° С в двухфазных системах сульфат аммония – водный раствор ПЭГ с молекулярной массой 1000, 1540, 2000 и 4000. Предложено расширенное уравнение UNIQUAC для корреляции данных равновесия жидкость–жидкость. В [5] приведены фрагменты фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем ПЭГ-1500 – вода – сульфат аммония (или гидрофосфат калия, гидроксид калия, сульфат цинка) при 283.15, 298.15 и 313.15 К. На диаграммах всех систем обнаружена большая двухфазная область. Установлено, что температура оказывает небольшое влияние на положение бинодали. Обнаружено, что ион цинка более эффективно способствует разделению фаз, чем ион аммония.

Авторы работы [6] исследовали возможность использования тройной системы ПЭГ-1500 – вода – сульфат аммония для селективного извлечения золота из растворов, содержащих ионы других металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Pb(II)). Было показано, что Au(III) почти количественно (> 98%) экстрагируется в богатую полимером фазу при $\text{pH} \leq 3.0$ и концентрации хлорид-иона > 0.08 моль·л⁻¹. В [7] изучен метод экстракции и разделения палладия(II) и платины(IV) в системе на основе ПЭГ-1500 и сульфата аммония из модельных технологических растворов в динамических условиях. Показано, что использование ПЭГ-1500 в качестве стационарной фазы позволяет извлекать 96–100% как Pd(II), так и Pt(IV) из хлоридных растворов, содержащих медь и никель. Изучено [8] распределение ионов никеля(II) и ванадия(IV) между фазами в системе, состоящей из ПЭГ-1500 и воды при введении сульфата аммония как высаливающего агента. Показано, что ионы никеля(II) преимущественно остаются

в водной фазе, в то время как ионы ванадия(IV) в значительной степени переходят в органическую фазу. Такая избирательность объясняется различиями в химическом сродстве этих ионов к компонентам системы.

Помимо выделения ионов ряда металлов, многокомпонентные системы, включающие ПЭГ-1500 и сульфат аммония, предложено использовать для извлечения биомолекул [9–11]. В [9] описан новый метод, который сочетает использование двухфазных водных систем для одновременного удаления высококонцентрированных белков и эффективного извлечения биомаркера рака легкого белка CYFRA 21-1. Максимальная эффективность извлечения в 99% для иммуноглобулина G и 70 % для сывороточного альбумина человека была достигнута за один этап с использованием системы на основе ПЭГ-1500. В то же время белок CYFRA 21-1 экстрагируется в фазу, богатую ПЭГ с выходом 91%. В [10] установили оптимальное соотношение ПЭГ-1500 к сульфату аммония (6:4) для очистки фикобилипротеинов из цианобактерий с высокой эффективностью и сохранением их биологической активности. В работе [11] использовали компоненты той же фазообразующей системы для разделения компонентов сыворотки сыра. Установлено, что лактоза преимущественно концентрировалась в органической фазе, а белки – в водной фазе. Водные смеси на основе ПЭГ-1500 и сульфат аммония также предложены для управления растворимостью нафталина [12]. Установлено, что механизм растворения основан на образовании комплексов между нафталином и ПЭГ, а соль действует как высаливающий агент, уменьшая растворимость нафталина.

Обзор литературы показал, что высаливающая способность сульфата аммония по отношению к водным растворам ПЭГ-1500 исследована лишь при нескольких температурах, полные фазовые диаграммы не построены, влияние условий на растворимость соли не исследовано. Для нахождения оптимальных условий проведения технологических процессов необходим анализ фазовых диаграмм в широком интервале температур.

Цель нашего исследования состояла в нахождении оптимальных условий экстрактивной кристаллизации сульфата аммония путем изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 в интервале 10.0–70.0° С.



В тройную систему сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 входят три двойных составляющих системы. Кратко охарактеризуем растворимость и фазовые равновесия в них.

Двойная система вода – сульфат аммония. Диаграмма растворимости двойной системы сульфат аммония – вода изучена в широком интервале температур [24, 25]. Она характеризуется эвтектическим равновесием при -19°C , твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный сульфат аммония [24]. Сульфат аммония хорошо растворим в воде, имеет положительный температурный коэффициент растворимости, не образует кристаллогидратов.

Двойная система вода – ПЭГ-1500. Ранее в нашей лаборатории была исследована диаграмма растворимости двойной системы вода – ПЭГ-1500 в интервале -20 – 50°C [26]. Установлено, что в смесях компонентов при -16.0°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и твердый ПЭГ-1500. Содержание ПЭГ-1500 в смеси эвтектического состава равно 51.5 ± 0.1 мас.%. Температуру образования эвтектики подтвердили методом кривых время – температура. Установлено, что ПЭГ-1500 хорошо растворяется в воде и характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости.

Система сульфат аммония – ПЭГ-1500. Данные по растворимости сульфата аммония в ПЭГ-1500 в литературе не обнаружены. Проведенные нами исследования показали, что эта соль практически не растворима в указанном растворителе выше его температуры плавления.

Материалы и методы

Деионизированная вода высокой чистоты (удельное электрическое сопротивление $18 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ при 25°C) была получена с использованием системы очистки воды «Спектр Осмос».

Препарат ПЭГ-1500 (ООО «Завод синтанолов». ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средним значением молекулярной массы «1550» измельчали в агатовой ступке, дополнительной очистке и сушке не подвергался.

Препарат сульфата аммония квалификации «ч.д.а.» тонко растирали в агатовой ступке и сушили над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анали-

зом. Рентгенофазовый анализ (CuK α -излучение) сульфата аммония осуществляли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия).

Визуально-политермический метод описан в [27]. Методология его применения к тройным системам соль–два растворителя подробно изложена в [28]. Растворимость и фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 исследовали этим методом в запаянных термостойких стеклянных ампулах при давлении паров растворителей и воздуха в интервале температур 10 – 70°C . Запаянные стеклянные ампулы со смесями поочередно помещали в ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками (рабочая жидкость – дистиллированная вода). В термостате температуру поддерживали с точностью 0.1°C и измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н. Нагревание и охлаждение рабочей жидкости около температуры фазового перехода проводили со скоростью 0.5 град/мин. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Твердую фазу насыщенных растворов идентифицировали с помощью термического (дериватограф OD-102, MOM, Венгрия) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-8Т) анализов. Установлено, что твердой фазой при всех температурах интервала исследования являлся сульфат аммония.

Составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости двух жидких фаз, определяли методом соотношения объемов фаз [29] по методике, описанной в [28]. Смеси с критическими явлениями исследовались в градуированных ампулах: проводили измерения высоты жидких критических фаз с погрешностью около 5%.

По результатам политермических исследований для каждого сечения концентрационного треугольника были построены политермы фазовых состояний. Они представляют собой зависимости температуры фазового перехода от содержания одного из компонентов в смесях. Используя политермы, графической интерполяцией мы определили составы смесей, соответствующие точкам фазовых переходов при выбранных нами температурах. Затем при этих температурах были построены изотермические фазовые диаграммы тройной си-



стемы [28]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, составила ± 0.5 – 1.0% .

Оценку правильности результатов определения выхода кристаллов соли, полученных графическим методом, осуществляли гравиметрическим анализом. Для этого готовили ряд смесей компонентов с твердой фазой и разным содержанием ПЭГ-1500, выдерживали их 2 ч в термостате при непрерывном перемешивании и заданной температуре. Затем при той же температуре отфильтровывали твердую фазу каждой смеси. Полученные осадки сушили до постоянной массы и взвешивали. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 2%.

Результаты и их обсуждение

Приготовленные трехкомпонентные смеси, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника,

были исследованы для определения температур фазовых переходов в интервале от 10 до 70°C . Смесей компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ПЭГ-1500 и воды: 12:88 (I); 25:75 (II); 37:63 (III); 49:51 (IV); 60:40 (V); 74:26 (VI). Анализ построенных политерм I–V выявил их аналогию – две плавные кривые разделяют поля гомогенного состояния ℓ : расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$ (жидкие фазы ℓ_1 и ℓ_2 , соответственно, органическая и водная; S – твердая фаза $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Твердая фаза S представляла собой сульфат аммония при всех температурах интервала исследования. В качестве примера на рис. 1, а представлена политерма сечения IV. Смесей компонентов по сечению VI исследовали в узком температурно-концентрационном интервале для уточнения границы поля насыщенных растворов. Поэтому на политерме этого сечения присутствует только одна кривая, отделяющая поля ℓ и $\ell_1 + S$.

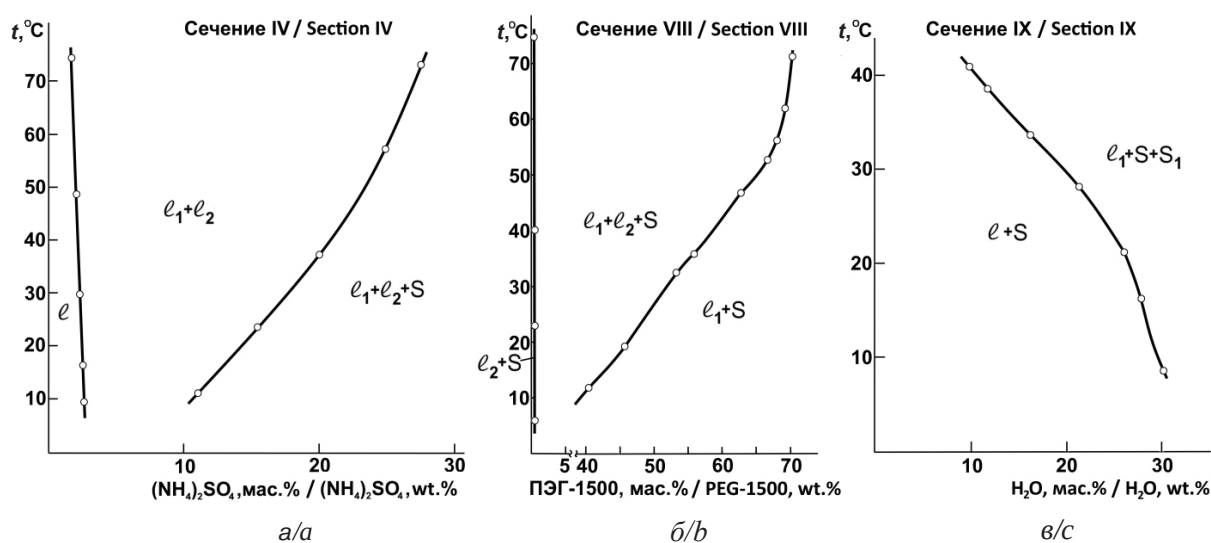


Рис. 1. Политермы фазовых состояний смесей компонентов по сечениям треугольника состава тройной системы сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500: а – IV; б – VIII; в – IX

Fig. 1. Polytherms of phase states of mixtures of components in sections of the triangle of the composition of the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500: а – IV; б – VIII; в – IX

Смеси компонентов по сечениям VII и VIII характеризовались переменным содержанием ПЭГ-1500 и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды: 20 : 80 (VII) и 50 : 50 (VIII). Политерма сечения VII состоит из кривой, разделяющей поле расслаивания $\ell_1 + \ell_2$ и гомогенного состояния ℓ . Это сечение исследовалось с целью установления гра-

ниц поля расслаивания. Политерма сечения VIII (см. рис. 1, б) состоит из двух ветвей, разделяющих поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$. Смесей компонентов этого сечения исследовали для определения положения сторон монотектического треугольника на треугольнике состава.



Смеси компонентов по сечению IX характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением соли и ПЭГ-1500 (25:75). Политерма данного сечения состоит из одной плавной линии, разделяющей поле эвтонического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ и насыщенных растворов $\ell_1 + \ell_2 + S$ (см. рис. 1, в). Смеси компонентов по этому сечению исследовали для уточнения положения стороны эвтонического треугольника.

Методом отношения объемов жидких фаз найдены зависимости содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры. Для этого были исследованы смеси четырех дополнительных сечений, характеризующихся переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс воды и ПЭГ-1500: 84.99:15.01, 84.04:15.96, 82.10:17.90, 85.50:14.50. С повышением температуры в критических растворах содержание соли уменьшается, а ПЭГ – увеличивается (рис. 2).

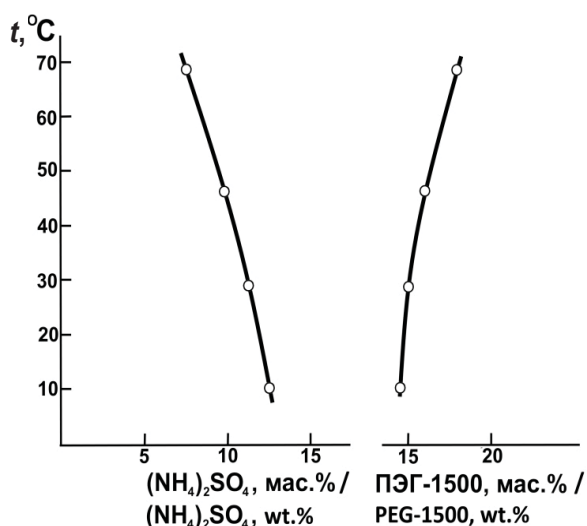


Рис. 2. Зависимости содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500

Fig. 2. Dependences of the content of ammonium sulfate and PEG-1500 in critical solutions on temperature in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500

Политермы фазовых состояний и зависимости составов критических растворов от температуры использовали для графического определения состава смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Это позволило построить изотермические фазовые диаграммы при 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 и 70.0°C, которые выявили топологическую

трансформацию исследуемой тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов изученной системы приведены в табл. 1. При построении изотерм были использованы данные по растворимости в двойных системах сульфат аммония – вода [25] и вода–ПЭГ-1500 [26].

Установлено, что на изотермах фазовой диаграммы системы при 10.0, 20.0 и 40.0°C (рис. 3) существует монотектический треугольник $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. Кроме того, на этих диаграммах существует треугольник эвтонического состояния $\ell_1 + S + S_1$ с примыкающими к его сторонам полями насыщенных растворов $\ell + S$ и $\ell + S_1$. С повышением температуры состав эвтонического раствора ℓ_E изменяется, содержание воды в нем уменьшается и, по-видимому, в интервале 40.0–42.4°C (температура плавления ПЭГ-1500) при вполне определенной температуре оно станет равным нулю, то есть эвтоническая точка ℓ_E сольется с точкой эвтоники двойной системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ПЭГ-1500. При этом эвтонический треугольник превращается в прямую линию, совпадающую со стороной концентрационного треугольника $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ПЭГ-1500.

Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению высаливающего действия соли и, как следствие, размеры монотектического треугольника и поля расслоения увеличиваются (изотермы при 50.0 и 70.0°C на рис. 3).

Для оценки эффекта высаливания органического компонента системы под действием соли рассчитаны коэффициенты распределения ПЭГ-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния. Для этого на изотермических диаграммах при восьми температурах (10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 и 70.0°C) графически были найдены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. В табл. 2 представлены эти данные, а также значения коэффициента распределения K_p , рассчитанные для каждой температуры как отношение концентраций ПЭГ-1500 в органической и водной фазах монотектики по формуле:

$$K_p = \frac{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)}{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)},$$

где $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)$ – содержание ПЭГ-1500 в органической фазе (мас.%), $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)$ – содержание ПЭГ-1500 в водной фазе (мас.%).



Таблица 1 / Table 1

Растворимость компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500
Solubility of the components of the ternary system ammonium sulfate – water – PEG-1500

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. %					
	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500
10.0	42,1	57.9	0.0	8.0	69.0	23.0
	19.7	79.0	1.3	4.7	60.0	35.3
	13.7	75.9	10.4	2.5	49.7	47.8
	12.5*	73.0*	14.5*	2.3	39.1	58.6
20.0	43.0	57.0	0.0	7.6	69.3	23.1
	19.8	79.3	0.9	4.5	60.2	35.3
	13.0	76.6	10.4	2.4	49.8	47.8
	11.9*	73.2*	14.9*	2.2	39.1	58.7
30.0	43.9	56.1	0.0	4.2	60.4	35.4
	19.9	79.5	0.6	2.3	49.8	47.9
	12.4	77.1	10.5	2.1	39.2	58.7
	11.0*	73.8*	15.2*	3.2	25.2	71.6
	7.2	69.6	23.2			
40.0	44.8	55.2	0.0	4.0	60.5	35.5
	19.9	79.7	0.4	2.2	49.9	47.9
	11.7	77.7	10.6	2.0	39.2	58.8
	10.5*	73.7*	15.8*	2.1	25.5	72.4
	6.8	69.9	23.3			
50.0	45.8	54.2	0.0	6.4	70.2	23.4
	19.9	79.9	0.2	3.8	60.6	35.6
	10.9	78.4	10.7	2.1	49.9	48.0
	9.1*	74.4*	16.5*	1.8	39.3	58.9
60.0	46.6	53.4	0.0	6.0	70.5	23.5
	19.9	79.9	0.2	3.6	60.7	35.7
	10.0	79.2	10.8	1.9	50.0	48.1
	8.2*	74.8*	17.0*	1.7	39.3	59.0
70.0	47.5	52.5	0.0	5.5	70.9	23.6
	20.0	79.9	0.1	3.3	60.9	35.8
	9.2	79.9	10.9	1.8	50.1	48.1
	7.3*	74.6*	18.1*	1.5	39.4	59.1

Примечание. * – состав смеси, отвечающий критической точке равновесия жидкость–жидкость.

Note. * – composition of the mixture corresponding to the critical point of liquid–liquid equilibrium.

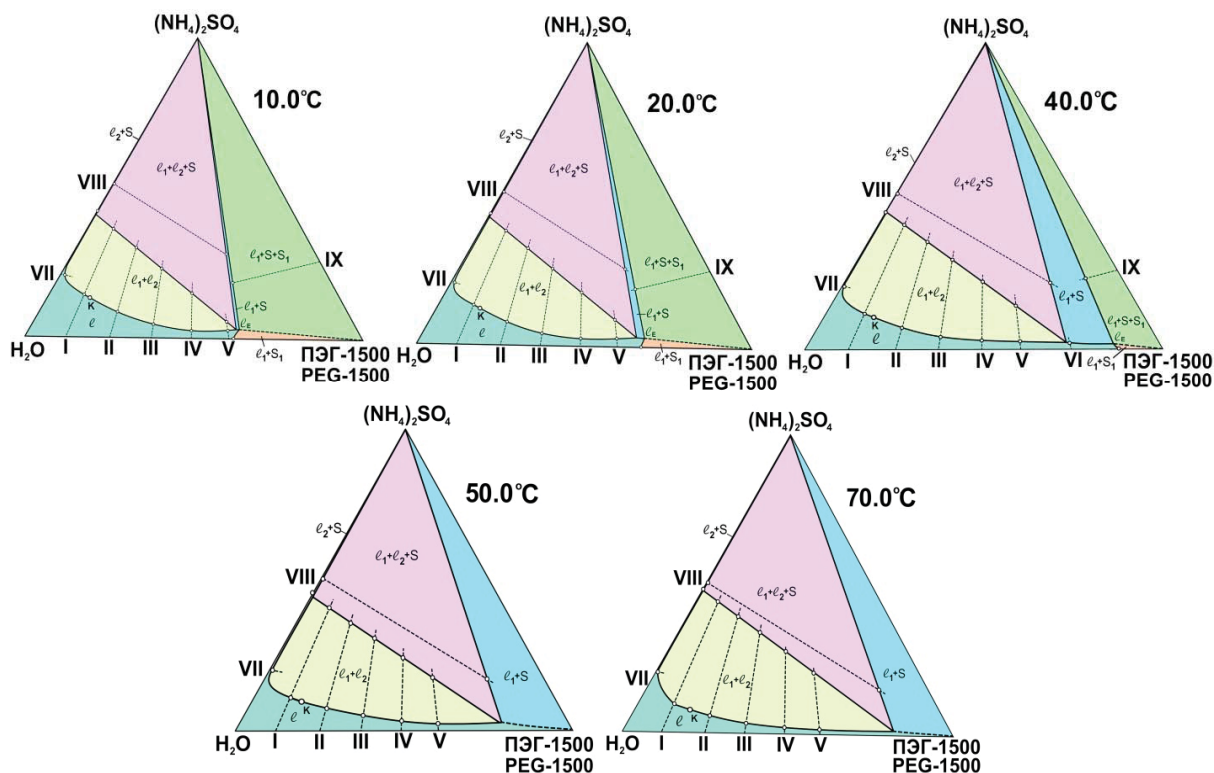


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 при 10,0, 20,0, 40,0, 50,0 и 70,0°C (цвет онлайн)

Fig. 3. Isotherms of phase states (wt.%) of the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500 at 10,0, 20,0, 40,0, 50,0 and 70,0°C (color online)

Таблица 2 / Table 2

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения ПЭГ-1500 в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500
Compositions of liquid phases of the monotectic state and distribution coefficients of PEG-1500 in the ternary system ammonium sulfate – water – PEG-1500

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с (NH ₄) ₂ SO ₄ , мас.% / Compositions of liquid phases in equilibrium with (NH ₄) ₂ SO ₄ , wt.%						K _p / K _d
	Водная фаза / Aqueous phase			Органическая фаза / Aqueous phase			
	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500/ PEG-1500	
10.0	39.5	60.3	0.2	3.0	36.1	60.9	304
20.0	41.5	58.3	0.2	3.2	32.7	64.1	320
25.0	42.0	57.8	0.2	3.1	32.0	64.9	324
30.0	42.3	57.6	0.1	2.9	30.6	66.5	665
40.0	43.5	56.4	0.1	2.0	26.5	71.5	715
50.0	44.0	55.9	0.1	1.6	20.9	77.5	775
60.0	45.7	54.2	0.1	1.2	18.2	80.6	806
70.0	47.4	52.5	0.1	1.5	17.0	81.5	815



С повышением температуры значение K_p значительно возрастает. Это указывает на усиление высаливающего действия сульфата аммония на водные растворы ПЭГ-1500 связанное, очевидно, с возрастанием концентрации соли в водной фазе.

Для оценки эффективности экстрактивной кристаллизации соли под действием ПЭГ-1500 в изучаемой тройной системе нами проведен расчет массы твердой фазы сульфата аммония, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами монотектики, с использованием правила центра тяжести треугольника [30]. Рас-

чет проводили при помощи разработанного рабочего документа компьютерной программы «Mathcad» (версия 15.0) для ненасыщенных растворов с заранее заданной концентрацией сульфата аммония – 38.00, 40.00 и 42.00 мас.% (табл. 3). Расчеты показывают, что при концентрации сульфата аммония в водном растворе ниже 23.0 мас.% выпадение в осадок этой соли при добавлении ПЭГ-1500 вообще не происходит. Установлено, что при любой температуре увеличение концентрации ПЭГ-1500, вводимого в водно-солевые растворы, приводит к увеличению выхода кристаллов сульфата аммония.

Таблица 3 / Table 3

Зависимость выхода кристаллов сульфата аммония от содержания введенного ПЭГ-1500 и температуры
Dependence of the yield of ammonium sulfate crystals on the content of introduced PEG-1500 and temperature

t, °C	Выход кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в %) в зависимости от концентрации ПЭГ-1500 (мас.%) The yield of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals (%) depending on the concentration of PEG-1500 (wt. %)											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
38 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 38 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	–	2.8	8.7	15.3	22.7	31.3	41.1	52.6	66.2	82.5	–	–
20	–	–	–	4.3	11.1	18.9	28.0	38.5	51.0	65.9	84.2	–
30	–	–	–	0.4	6.0	13.4	21.9	31.8	43.6	57.7	74.9	96.4
40	–	–	–	–	–	3.1	10.5	19.2	29.5	41.8	56.9	75.7
40 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	6.0	11.0	16.5	22.8	29.9	38.0	47.3	58.2	71.1	86.6	–	–
20	–	1.8	6.9	12.6	19.1	26.6	35.1	45.1	57.0	71.2	88.5	–
30	–	–	2.9	8.3	14.4	21.4	29.5	38.9	50.1	63.4	79.8	–
40	–	–	–	0.3	5.6	11.8	18.8	27.1	36.9	48.6	62.9	80.8
42 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 42 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	13.6	18.3	23.6	29.6	36.3	44.1	53.0	63.4	75.6	90.4	–	–
20	5.5	9.8	14.7	20.2	26.4	33.4	41.6	51.2	62.4	75.9	92.5	–
30	2.3	6.4	11.0	16.1	22.0	28.6	36.3	45.3	55.9	68.7	84.3	–
40	–	0.2	4.2	8.7	13.8	19.6	26.4	34.3	43.5	54.7	68.3	85.4

С помощью программы «Wolfram Mathematica» построены трехмерные поверхности, описывающие зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры для указанных растворов. Внешний вид поверхностей для всех растворов аналогичен,

поэтому в качестве примера на рис. 4 она представлена для раствора с 38.00 мас.% соли. Для этого раствора наблюдался наибольший выход сульфата аммония (96.4%) при 30.0°C и содержании 60.0 мас.% ПЭГ-1500. Содержание ПЭГ-1500 в водной фазе монотектического

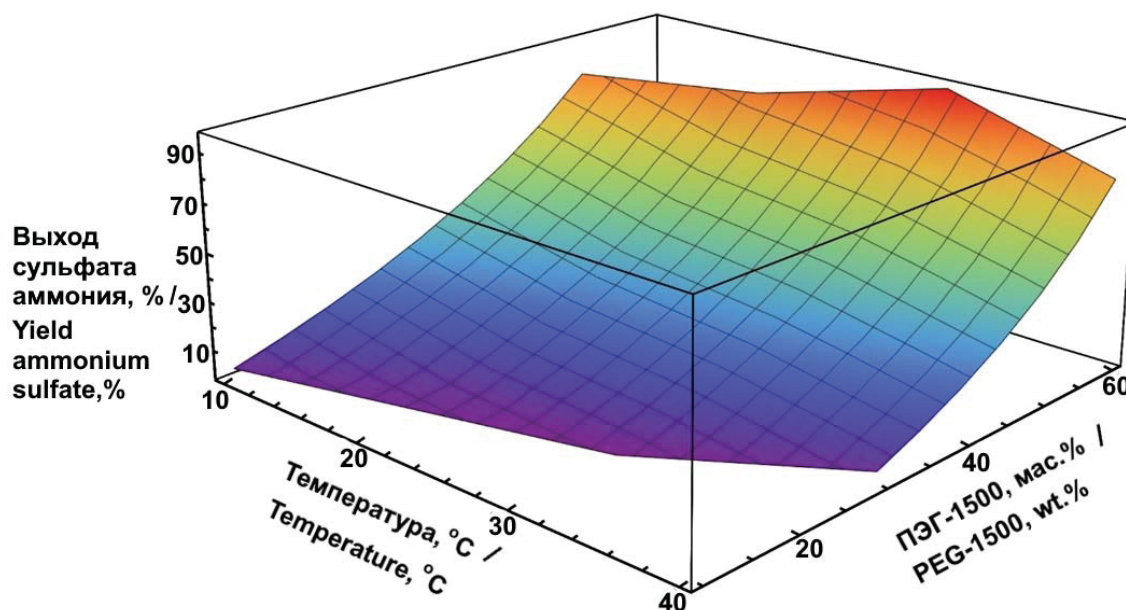


Рис. 4. Зависимость выхода сульфата аммония (38 мас.% в водно-солевой смеси) от содержания введенного ПЭГ-1500 и температуры (цвет онлайн)

Fig. 4. Dependence of the yield of ammonium sulfate (38 wt.% in a water-salt mixture) on the content of introduced PEG-1500 and temperature (color online)

состояния при этом составило всего 0.1 мас. % (см. табл. 2). Немного ниже был выход кристаллов соли (92.5%) для водно-солевого раствора, содержащего 42.00 мас. % сульфата аммония при 20.0°C и введении 55.0 мас.% ПЭГ-1500 (см. табл. 3).

Можно предложить два способа выделения ПЭГ-1500 из органической фазы. Первый способ заключается в связывании воды дешевым осушителем, например оксидом (или хлоридом) кальция или же сульфатом магния. Второй способ основан на кристаллизации ПЭГ при охлаждении органической фазы. Судя по фазовой диаграмме двойной системы вода–ПЭГ-1500 [26], кристаллизация ПЭГ из органической фазы должна осуществляться при температурах, немного ниже 30°C.

Заключение

Впервые изучена растворимость компонентов и фазовые равновесия для смесей компонентов в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 в широком интервале температур (10.0–70.0°C). Установлено, что сульфат аммония при любой температуре интервала исследования эффективно высаливает водные растворы ПЭГ-1500, поэтому смеси компонентов изученной системы могут быть

рекомендованы для экстракции гидрофильных молекул без введения других соединений. Отметим, что концентрация ПЭГ-1500 в водной фазе монотектики снижается (до 0.1 мас.% при 30.0°C) при повышении температуры за счет высокой растворимости сульфата аммония и усиливающегося эффекта высаливания. Таким образом, ПЭГ-1500 практически полностью концентрируется в органической фазе, что может быть полезным при его извлечении из водных растворов.

Впервые оценена возможность экстрактивной кристаллизации сульфата аммония в исследованной системе в удобном для практического использования интервале температур (10.0–40.0°C), найдены оптимальные условия ее проведения. Установлено, что введение ПЭГ-1500 в водные растворы сульфата аммония эффективно снижает его растворимость, вызывая кристаллизацию соли. Таким образом, ПЭГ-1500 проявляет высокую эффективность как антирастворитель сульфата аммония, что позволяет извлекать эту соль с весьма высокими выходами (см. табл. 3) из ненасыщенных водных растворов при температурах, близких к стандартной.

Полученные в нашем исследовании результаты могут пополнить базы данных по фазовым равновесиям и растворимости



компонентов в тройных системах соль – два растворителя и найти практическое применение в процессах извлечения сульфата аммония из его водных техногенных растворов путем введения полиэтиленгликоля-1500.

Список литературы

1. Nouri E., Khayati G. A. Review of background and application of ATPSs in protein and enzyme extraction // *J. Solution Chem.* 2024. Vol. 53, № 10. P. 1–35. <https://doi.org/10.1007/s10953-024-01380-w>
2. Chen Y., Liu X., Lu Y., Zhang X. Investigation of gallium partitioning behavior in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium sulfate // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. Vol. 54, № 7. P. 2002–2004. <https://doi.org/10.1021/je8008446>
3. Bulgariu L., Bulgariu D., Sârghie I., Măluțan T. Cd (II) extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases // *Open Chem.* 2007. Vol. 5, № 1. P. 291–302. <https://doi.org/10.2478/s11532-006-0048-7>
4. Gao Y. L., Peng Q. H., Li Z. C., Li Y. G. Thermodynamics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part 1. Experiment and correlation using extended uniquac equation // *Fluid Phase Equilib.* 1991. Vol. 63, № 1-2. P. 157–171. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)80028-T](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80028-T)
5. Lemos L. R., Rocha Patrício P., Rodrigues G. D., Carvalho R. M. M., Silva M. C. H., Silva, L. H. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation // *Fluid Phase Equilib.* 2011. Vol. 305, № 1. P. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
6. Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 80, № 3. P. 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>
7. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system // *J. Chromatogr. A.* 2021. Vol. 1657. P. 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>
8. Levina A. V., Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the interphase distribution of nickel (II) and vanadium (IV) ions in a system based on PEG-1500 // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. Vol. 57, № 4. P. 720–724. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040206>
9. Rosa M. E., Mendes M. S., Belchior D. C., Coutinho J. A., Silva F. A., Freire M. G. Enhancing biomarker detection in human serum for lung cancer diagnosis: Aqueous biphasic systems for simultaneous depletion of high-abundance proteins and efficient extraction of CYFRA 21-1 // *Adv. Sample Prep.* 2024. Vol. 10. Art. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100116>
10. Nascimento S. S., Santos V. S. V., Watanabe E. O., Souza Ferreira J. Assessment of the purification of phycobilli-proteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/salt // *FBP.* 2020. Vol. 119. P. 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.020>
11. González-Amado M., Tavares A. P., Freire M. G., Soto A., Rodríguez O. Recovery of lactose and proteins from cheese whey with poly (ethylene) glycol/sulfate aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 255. Art. 117686. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117686>
12. Liu Y., Zhu H., Li S., Ren X., Xu Q., Wang S., Wu X. Solubility of naphthalene in the top phase of polyethylene glycol and ammonium sulfate aqueous two-phase systems // *J. Chem. Eng. Data.* 2023. Vol. 68, № 8. P. 2045–2054. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00215>
13. Martins J. P., Carvalho C. P., Silva L. H. M., Coimbra J. S. R., Silva M. C. H., Rodrigues G. D., Minim L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, № 1. P. 238–241. <https://doi.org/10.1021/je700538z>
14. Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M. Phase diagrams of PEG 1000, 1500, 2000, 4000, 6000 + lithium citrate + water ATPSs, and the partitioning of salbutamol at T= 298.15 K // *Sci. Rep.* 2023. Vol. 13, № 1. Art. 1045. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28046-9>
15. Zakhodyaeva Y. A., Rudakov D. G., Solov'ev V. O., Voshkin A. A., Timoshenko A. V. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. Vol. 64, № 3. P. 1250–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
16. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69, № 7. P. 1344–1348. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
17. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules.* 2019. Vol. 24, № 22. P. 1201–1207. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
18. Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Interphase distribution of V(IV) in the polyethylene glycol 1500–sodium nitrate–water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54, № 4. P. 604–609. <https://doi.org/10.1134/S0040579520040211>
19. Hammer S., Pfennig A., Stumpf M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly (ethylene glycol) + sodium sulfate // *J. Chem. Eng. Data.* 1994. Vol. 39, № 3. P. 409–413. <https://doi.org/10.1021/je00015a002>
20. Pirdashti M., Bozorgzadeh A., Ketabi M., Khoiroh I. Phase equilibria of aqueous mixtures of PEG with formate salt: Effects of pH, type of cation, polymer mo-



- molecular weight and temperature // *Fluid Phase Equilib.* 2019. Vol. 485. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.021>.
21. Shahrokhi B., Pirdashti M., Mobalegholeslam P., Ros-tami A. A. Liquid-liquid equilibrium and physical prop-erties of aqueous mixtures of poly (ethylene glycol) with zinc sulfate at different pH values: Experiment, correlation, and thermodynamic modeling // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. Vol. 62, № 3. P. 1106–1118. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00950>
22. Carvalho C. P., Coimbra J. S. R., Costa I. A. F., Minim L. A., Maffia M. C., Silva L. H. M. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of PEG 1500 + potassium phosphate and PEG 1500 + so-dium citrate aqueous two-phase systems // *Quim. Nova.* 2008. Vol. 31, № 2. P. 209–213. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200004>
23. Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Minim L. A., Silva L. H. M., Ferreira Fontes M. P. Liquid-liquid equilibria of bipha-sic systems composed of sodium citrate + polyethylene (glycol) 1500 or 4000 at different temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, № 4. P. 895–899. <https://doi.org/10.1021/je7004209>
24. Кургинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентье-ва В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия, 1972. 248 с.
25. Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
26. Зубарев К. Е., Климова Я. С., Суворова Н. И., Чер-касов Д. Г. Диаграмма растворимости двойной системы вода – ПЭГ-1500 в интервале –20–50°C // XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сб. статей (Санкт-Петербург, 27–29 сентября 2022 г.). СПб. : С.-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022. С.116–117. EDN: BILWII
27. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 503 с.
28. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2020. 212 с.
29. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М. : Химия, 1966. 724 с.
30. Danilina V. V., Klimova Ya. S., Il'in K. K., Smotrov M. P., Cherkasov D. G. Physicochemical rationale for the method of extractive crystallization of salts based on the analysis of the phase diagrams of salt–water–amine ternary systems // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2024. Vol. 98, № 14. P. 3271–3282. <https://doi.org/10.1134/S0036024424702789>
1. Nouri E., Khayati G. A. Review of background and ap-plication of ATPs in protein and enzyme extraction. *J. Solution Chem.*, 2024, vol. 53, no. 10, pp. 1–35. <https://doi.org/10.1007/s10953-024-01380-w>
2. Chen Y., Liu X., Lu Y., Zhang X. Investigation of gallium partitioning behavior in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammo-nium sulfate. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 2002–2004. <https://doi.org/10.1021/je8008446>
3. Bulgariu L., Bulgariu D., Sârghie I., Măluțan T. Cd (II) extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases. *Open Chem.*, 2007, vol. 5, no. 1, pp. 291–302. <https://doi.org/10.2478/s11532-006-0048-7>
4. Gao Y. L., Peng Q. H., Li Z. C., Li Y. G. Thermody-namics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation. *Fluid Phase Equilib.*, 1991, vol. 63, no. 1-2, pp. 157–171. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)80028-T](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80028-T)
5. Lemos L. R., Rocha Patrício P., Rodrigues G. D., Carvalho R. M. M., Silva M. C. H., Silva L. H. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase sys-tems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and dif-ferent electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation. *Fluid Phase Equilib.*, 2011, vol. 305, no. 1, pp. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
6. Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, vol. 80, no. 3, pp. 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>
7. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system. *J. Chromatogr. A*, 2021, vol. 1657, pp. 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>
8. Levina A. V., Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the interphase distribution of nickel (II) and vanadium (IV) ions in a system based on PEG-1500. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2023, vol. 57, no. 4, pp. 720–724. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040206>
9. Rosa M. E., Mendes M. S., Belchior D. C., Coutinho J. A., Silva F. A., Freire M. G. Enhancing biomarker de-tection in human serum for lung cancer diagnosis: Aqueous biphasic systems for simultaneous depletion of high-abundance proteins and efficient extraction of CYFRA 21-1. *Adv. Sample Prep.*, 2024, vol. 10, art. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100116>
10. Nascimento S. S., Santos V. S. V., Watanabe E. O., Souza Ferreira J. Assessment of the purification of phycobiliproteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/ salt. *FBP*, 2020, vol. 119, pp. 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.020>
11. González-Amado M., Tavares A. P., Freire M. G., Soto A., Rodríguez O. Recovery of lactose and proteins from cheese whey with poly (ethylene) glycol/sulfate aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, vol. 255, art. 117686. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117686>

References



12. Liu Y., Zhu H., Li S., Ren X., Xu Q., Wang S., Wu X. Solubility of naphthalene in the top phase of polyethylene glycol and ammonium sulfate aqueous two-phase systems. *J. Chem. Eng. Data*, 2023, vol. 68, no. 8, pp. 2045–2054. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00215>
13. Martins J. P., Carvalho C. P., Silva L. H. M., Coimbra J. S. R., Silva M. C. H., Rodrigues G. D., Minim L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 238–241. <https://doi.org/10.1021/je700538z>
14. Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M. Phase diagrams of PEG 1000, 1500, 2000, 4000, 6000 + lithium citrate + water ATPSs, and the partitioning of salbutamol at T = 298.15 K. *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, no. 1, art. 1045. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28046-9>
15. Zakhodyaeva Y. A., Rudakov D. G., Solov'ev V. O., Voshkin A. A., Timoshenko A. V. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 1250–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
16. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 7, pp. 1344–1348. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
17. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 22, pp. 1201–1207. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
18. Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Interphase distribution of V(IV) in the polyethylene glycol 1500–sodium nitrate–water system. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 604–609. <https://doi.org/10.1134/S0040579520040211>
19. Hammer S., Pfennig A., Stumpf M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly(ethylene glycol) + sodium sulfate. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, vol. 39, no. 3, pp. 409–413. <https://doi.org/10.1021/je00015a002>
20. Pirdashti M., Bozorgzadeh A., Ketabi M., Khoiroh I. Phase equilibria of aqueous mixtures of PEG with formate salt: Effects of pH, type of cation, polymer molecular weight and temperature. *Fluid Phase Equilib.*, 2019, vol. 485, pp. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.021>
21. Shahrokhi B., Pirdashti M., Mobalegholeslam P., Rostami A. A. Liquid-liquid equilibrium and physical properties of aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) with zinc sulfate at different pH values: Experiment, correlation, and thermodynamic modeling. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 1106–1118. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00950>
22. Carvalho C. P., Coimbra J. S. R., Costa I. A. F., Minim L. A., Maffia M. C., Silva L. H. M. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of PEG 1500 + potassium phosphate and PEG 1500 + sodium citrate aqueous two-phase systems. *Quim. Nova*, 2008, vol. 31, no. 2, pp. 209–213. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200004>
23. Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Minim L. A., Silva L. H. M., Ferreira Fontes M. P. Liquid-liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene (glycol) 1500 or 4000 at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 4, pp. 895–899. <https://doi.org/10.1021/je7004209>
24. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veshchestv v vode: spravochnik* [Solubility of Inorganic Substances in Water: The Handbook]. Leningrad, Khimiya, 1972. 248 p. (in Russian).
25. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy. Pod red. V. V. Kafarova* [Kafarov V. V., ed. Manual in Solubility: Binary Systems]. Moscow, Leningrad, Izd-vo Akad. Nauk SSSR, 1961, vol. 1, book 1, 2. 1960 p. (in Russian).
26. Zubarev K. E., Klimova Ya. S., Suvorova N. I., Cherkasov D. G. Solubility diagram of the binary system water – PEG-1500 in the range of –20–50° C. *XII International Kurnakov Conference on Physicochemical Analysis (St. Petersburg, September 27–29, 2022)*. St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University Publ., 2022, pp. 116–117 (in Russian).
27. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Principles of Physicochemical Analysis]. Moscow, Nauka, 1976. 503 p. (in Russian).
28. Il'in K. K., Cherkasov D. G. *Topologiya fazovykh diagramm trojnykh sistem sol' – dva rastvoritelya s vsalivaniem – vysalivaniem* [Topology of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in–salting-out]. Saratov, Saratov State University Publ., 2020. 212 p. (in Russian).
29. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstratsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya, 1966. 724 p. (in Russian).
30. Danilina V. V., Klimova Ya. S., Il'in K. K., Smotrov M. P., Cherkasov D. G. Physicochemical rationale for the method of extractive crystallization of salts based on the analysis of the phase diagrams of salt–water–amine ternary systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2024, vol. 98, no. 14, pp. 3271–3282. <https://doi.org/10.1134/S0036024424702789>

Поступила в редакцию 21.02.2025; одобрена после рецензирования 04.03.2025;
принята к публикации 12.03.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 21.02.2025; approved after reviewing 04.03.2025;
accepted for publication 12.03.2025; published 30.06.2025



БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 184–194

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 184–194

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-184-194>

EDN: NBNQIP

Научная статья

УДК [632.9:579.852.11]+579.64

Оценка способности бактерий *Bacillus velezensis* к продукции циклических липопептидов и характеристика их ростстимулирующих и биоремедиационных свойств

Д. Л. Басалаева¹, К. А. Роденко², М. И. Никельшпарг²,
С. С. Евстигнеева^{3,4}, Д. М. Голубев², Е. В. Глинская²✉

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

³Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ «Саратовский научный центр РАН», Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, д. 13

⁴Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

Басалаева Дарья Леонидовна, аспирант биологического факультета, dbasalaewa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7228-6552>

Роденко Ксения Андреевна, студент биологического факультета, ksenia-rodenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7428-6506>

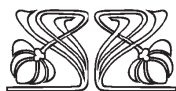
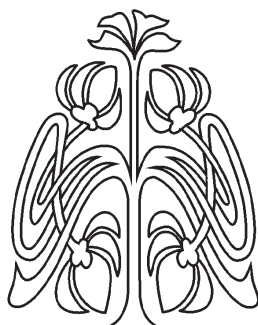
Никельшпарг Матвей Ильич, студент биологического факультета, matveynikel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-7175>

Евстигнеева Стелла Сергеевна, кандидат биологических наук, ³научный сотрудник лаборатории биохимии, ⁴доцент кафедры биохимии и клинической лабораторной диагностики, stels20295@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6789-7324>

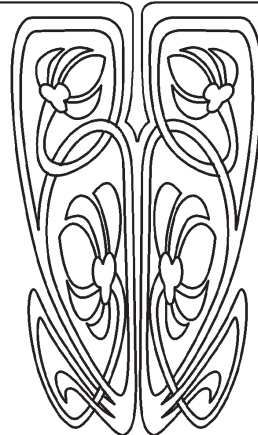
Голубев Дмитрий Михайлович, студент биологического факультета, dimagolubev2018@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9471-6066>

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Аннотация. В последние годы сельское хозяйство столкнулось с проблемой поиска перспективных препаратов, эффективных в борьбе с болезнями растений, альтернативных синтетическим пестицидам, которые могут оказывать негативное воздействие как на живые организмы, так и на окружающую среду в целом. Для решения этой проблемы изучается возможность использования биологических методов защиты сельскохозяйственных культур. В частности, особое внимание уделяется поиску новых штаммов бактерий – естественных антагонистов патогенных микроорганизмов, которые можно было бы использовать вместо синтетических химикатов. Целью настоящего исследования являлась



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





оценки способности бактерий *Bacillus velezensis* HR13 к продукции вторичных метаболитов, обладающих антагонистическими и рост-стимулирующими свойствами. Проведена характеристика циклических липопептидов, выявленных в культуральной жидкости бактерий, методом времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-ToF MS). Показано положительное влияние бактерий *B. velezensis* HR13 на морфометрические показатели проростков растений при инокуляции исследуемым штаммом в концентрации 10^6 – 10^7 м. к./мл. Определена способность бактерий *B. velezensis* HR13 к использованию в качестве единственного источника углерода представителей таких групп действующих веществ синтетических фунгицидов, как триазолы и фенилпирролы в различных концентрациях.

Ключевые слова: *Bacillus velezensis*, вторичные метаболиты, циклические липопептиды, ростстимуляция растений

Для цитирования: Басалаева Д. Л., Роденко К. А., Никельшпарг М. И., Евстигнеева С. С., Голубев Д. М., Глинская Е. В. Оценка способности бактерий *Bacillus velezensis* к продукции циклических липопептидов и характеристика их ростстимулирующих и биоремедиационных свойств // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 184–194. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-184-194>, EDN: NBNQIP

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

Article

Assessment of the ability of *Bacillus velezensis* bacteria to produce cyclic lipopeptides and characteristics of their growth-stimulating and bioremediation properties

D. L. Basalaeva¹, K. A. Rodenko², M. I. Nikelshparg², S. S. Evstigneeva^{3,4}, D. M. Golubev², E. V. Glinskaya² ✉

¹Lomonosov Moscow State University, GSP-1, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

³Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Saratov Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

⁴Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachiya St., Saratov 410012, Russia

Daria L. Basalaeva, dbasalaewa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7228-6552>

Ksenia A. Rodenko, ksenia-rodenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7428-6506>

Matvey I. Nikelshparg, matveynikel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-7175>

Stella S. Evstigneeva, stels20295@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6789-7324>

Dmitrii M. Golubev, dimagolubev2018@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9471-6066>

Elena V. Glinskaya, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Abstract. In recent years, agriculture has faced the problem of finding promising drugs that are effective in combating plant diseases, alternatives to synthetic pesticides that can have a negative impact on both living organisms and the environment as a whole. To solve this problem, the possibility of using biological methods of protecting agricultural crops is being studied. In particular, special attention is paid to the search for new strains of bacteria – natural antagonists of pathogenic microorganisms that could be used instead of synthetic chemicals. The aim of this study was to assess the ability of *Bacillus velezensis* HR13 bacteria to produce secondary metabolites with antagonistic and growth-stimulating properties. The cyclic lipopeptides identified in the bacterial culture fluid were characterized using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-ToF MS). The positive effect of *B. velezensis* HR13 bacteria on the morphometric parameters of plant seedlings was shown when inoculated with the studied strain at a concentration of 10^6 – 10^7 m.c./ml. The ability of *B. velezensis* HR13 bacteria to use representatives of such groups of active substances of synthetic fungicides as triazoles and phenylpyrroles in various concentrations as the sole carbon source was determined.

Keywords: *Bacillus velezensis*, antagonistic activity, cyclic lipopeptides, plant growth stimulation

For citation: Basalaeva D. L., Rodenko K. A., Nikelshparg M. I., Evstigneeva S. S., Golubev D. M., Glinskaya E. V. Assessment of the ability of *Bacillus velezensis* bacteria to produce cyclic lipopeptides and characteristics of their growth-stimulating and bioremediation properties. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 184–194 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-184-194>, EDN: NBNQIP

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

Введение

Поиск бактерий, которые способны к продукции антимикробных веществ, стимуляции роста и развития растений, биоремедиации окружающей среды от различного рода ксе-

нобиотиков, является одним из перспективных направлений фармакологии и сельского хозяйства. Наиболее многообещающими в этом плане выступают новые штаммы бактерий рода *Bacillus*, продуцирующие широкий спектр биологически активных веществ и



проявляющие антагонистические свойства в отношении патогенных бактерий и грибов, а также стимулирующие ростовые процессы в растениях и осуществляющие деградацию поллютантов. Представители бактерий рода *Bacillus* являются удобными объектами исследований, поскольку широко распространены в природе, легко культивируются на различных питательных субстратах, устойчивы к неблагоприятным условиям среды, в том числе благодаря спорообразованию, и характеризуются разнообразными метаболическими путями [1, 2].

В связи с повсеместным использованием синтетических пестицидов и риском накопления их остатков в почве и обработанных пищевых продуктах, исследователи заинтересованы в поиске и характеристике вторичных метаболитов бактерий рода *Bacillus*, антагонистически активных в отношении различных возбудителей болезней растений.

Bacillus velezensis (Ruiz-Garcia, 2005) – вид, который впервые был получен из реки Велез (Малага, Испания) [3]. Изолированные представители вида являются непатогенными для человека и животных и способны вступать во взаимовыгодные отношения с растениями. *B. velezensis* продуцирует липопептиды, фунгицидные антибиотики и аминокликозиды, которые находят применение в различных отраслях агропромышленности и медицины [4]. Также представители этого вида известны своими богатыми ферментными системами, которые позволяют микроорганизмам использовать в качестве источников углерода большое количество различных соединений – от простых сахаров до углеводов нефти и различных пестицидов [5].

Основную фракцию антимикробных соединений бактерий *B. velezensis* составляют циклические липопептиды – нерибосомально синтезируемые пептиды, являющиеся мембранотропными веществами и обладающими амфифильными свойствами. Основными представителями циклических липопептидов являются сурфактины, фенгицины и итурины. Бактерии *B. velezensis* также относятся к группе PGPR и обладают способностью стимулировать прорастание семян растений [6, 7].

Ранее нами было показано, что бактерии *Bacillus velezensis* HR13 проявляют антаго-

нистическую активность в отношении ряда тест-культур грамположительных бактерий и фитопатогенных грибов [8].

Целью настоящего исследования являлась оценка способности бактерий *Bacillus velezensis* HR13 к продукции вторичных метаболитов, обладающих антагонистическими и ростстимулирующими свойствами.

Материал и методы

Исследования проводились в 2019–2022 гг. на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, в лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ «Саратовский научный центр РАН», а также на базе отдела диагностики инфекционных болезней ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб» Роспотребнадзора.

Объектом исследований являлся штамм *Bacillus velezensis* HR13, выделенный с поверхности листьев ястребинки могучей *Hieracium robustum* Fr. s. L., 1848 (рис. 1).

Получение веществ липопептидной природы из культуральной жидкости штамма *B. velezensis* HR13 осуществляли метанольной экстракцией в соответствии с методикой, описанной в работе [8].

Для получения циклических липопептидов бактерии культивировали в жидкой питательной среде Ленди (pH 7,0–7,4) следующего состава, г/л: глюкоза – 30,0; глутаминовая кислота – 5,0; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,5; KCl – 0,5; KH_2PO_4 – 1,0; $MnSO_4$ – 0,005; дрожжевой экстракт – 1,0; $CuSO_4 \times 5H_2O$ – 0,00016, $FeSO_4 \times 7H_2O$ – 0,00015 на протяжении 48 ч при температуре 30 °C, после чего подвергали центрифугированию при 4400 об/мин в течение 30 мин.

К культуральной жидкости добавляли 10% HCl до значений pH 2,0, помещали в холодильник на ночь и затем центрифугировали (4400 об/мин, 30 мин). К сформированным осадкам добавляли метанол, встряхивали до полной гомогенизации и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 1,5 ч. Полученный раствор центрифугировали (4400 об/мин, 30 мин) и отбирали метанольный экстракт. Подобную процедуру обработки



Рис. 1. Микрофотография бактерий: а – *B. velezensis* HR13 (окраска по Граму, ×1500); б – колония *B. velezensis* HR13 на среде LB (×10) (цвет онлайн)
 Fig. 1. Micrography of *B. velezensis*: а – bacteria HR13 (Gram stain, ×1500); б – *B. velezensis* HR13 colony on a LB medium (×10) (color online)

культуральной жидкости повторяли трижды. Объединенные метанольные экстракты концентрировали на ротационном испарителе. В качестве контроля была использована чистая среда Ленди без бактерий, из которой путём вышеуказанных операций также были извлечены метанольные экстракты.

Полученные экстракты анализировали методами ТСХ, ИК-спектроскопии [7] и методом времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-ToF MS). В лунку MSP-чипа вносили 1 мкл полученного метанольного экстракта. Сразу после высыхания нанесенной на чип капли экстракта сверху наносили 1 мкл матрицы. В лунку H12 MSP-чипа вносили 1 мкл калибровочного стандарта для масс-спектрометрии, на который также после высыхания наносили 1 мкл матрицы. После полного высыхания раствора матрицы проводили масс-спектрометрические исследования. В качестве матрицы брали α-циано-4-гидроксикоричную кислоту. Для получения одиночного масс-спектра использовали 40 импульсов лазера (частота 60 Гц), анализируемый диапазон масса/заряд составлял 2000–20000 Да. С каждой ячейки чипа снимали исходный спектр, представляющий собой сумму шести одиночных спектров (240 импульсов лазера).

Определение влияния исследуемого штамма на морфометрические показатели проростков растений проводили в соответствии со стандартной методикой [8]. В качестве тестового объекта использовали семена растения редьки посевной (*Raphanus sativus* L., 1753) сорта Розово-красный с белым кончиком и семена твердой пшеницы (*Triticum durum* Desf., 1798) сорта Николаша.

Для установления деструкционного потенциала исследуемого штамма были проведены опыты по использованию различных соединений синтетических пестицидов в качестве единственного источника углерода.

Бактерии культивировали на минимальной среде M9 (состав, г/л: Na_2HPO_4 – 6,0; KH_2PO_4 – 3,0; NaCl – 0,5; NH_4Cl – 1,0, агар 20,0) с внесением разведений препаратов синтетических фунгицидов в количестве 1 мл на 20 мл среды. В качестве рабочих концентраций выбранные фунгициды разводили по инструкции производителей и затем делали серийные разведения для определения минимальной концентрации, которую способен использовать исследуемый штамм (таблица). Исследуемый штамм засеивали бактериологической петлей штрихом по всей поверхности среды на чашке Петри и инкубировали при 28° С в течение 24–36 ч. Результаты оценивали по наличию роста культуры исследуемого штамма *B. velezensis* HR13 на среде, содержащей фунгицид.



Рабочие концентрации исследуемых препаратов синтетических фунгицидов

Table. Working concentrations of the studied synthetic fungicide preparations

Фунгицид / Fungicide	Действующее вещество / Active substance	Рабочие концентрации / Working concentrations		
«Максим» / “Maksim”	Флудиоксонил / Fludioxonil	0,2 мл/мл / ml/ml	0,02 мл/мл / ml/ml	0,002 мл/мл / ml/ml
«Топаз» / “Topaz”	Пенконазол / Penconazole	0,2 мл/мл / ml/ml	0,02 мл/мл / ml/ml	0,002 мл/мл / ml/ml
«Хорус» / “Horus”	Ципродинил / Ciprodinil	0,033 г/мл / g/ml	0,0033 г/мл / g/ml	0,00033 г/мл / g/ml
«Ширма» / “Shirma”	Флуазилам / Fluazines	0,4 мл/мл / ml/ml	0,04 мл/мл / ml/ml	0,004 мл/мл / ml/ml
«Ревус» / “Revus”	Мандипропамид / Mandipropamide	0,1 мл/мл / ml/ml	0,01 мл/мл / ml/ml	0,001 мл/мл / ml/ml
«Раёк» / “Rayok”	Дифеноконазол / Difenoconazole	0,08 мл/мл / ml/ml	0,008 мл/мл / ml/ml	0,0008 мл/мл / ml/ml
«Пропи Плюс» / “Propi plus”	Пропиконазол / Propiconazole	0,1 мл/мл / ml/ml	0,01 мл/мл / ml/ml	0,001 мл/мл / ml/ml
«Медея» / “Medeya”	Флутриафол + дифеноконазол / Flutriafol+ difenoconazole	0,9 мл/мл / ml/ml	0,09 мл/мл / ml/ml	0,009 мл/мл / ml/ml
«Ордан» / “Ordan”	Цимоксанил / Cimoxanil	0,5 г/мл / g/ml	0,05 г/мл / g/ml	0,005 г/мл / g/ml

Эксперименты проводили в трех биологических и трех аналитических повторностях. Результаты экспериментов подвергали статистической обработке. Данные представлены в виде средних значений, доверительные интервалы определяли для 95%-го уровня значимости.

Результаты и их обсуждение

Поскольку для ранее изученных штаммов бактерий *B. velezensis* была продемонстрирована продукция сурфактинов, нами был выполнен поиск веществ липопептидной природы в культуральной жидкости штамма *B. velezensis* HR13.

Масс-спектрометрический анализ образца липопептидов, выделенных из культуральной жидкости бактерий *B. velezensis* HR13, продемонстрировал наличие мажорных пиков в диапазоне 600–1100 m/z (отношение массы к суммарному заряду). Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что ионы в диапазоне от 600 до 1000 m/z могут быть отнесены к изоформам курстакина [9–11].

Так, молекулярные ионы при 893,2 и 960,6 m/z были предварительно соотнесены

с изоформами курстакина C9 $[M + 2Na]^+$ и C11 $[M + K + 2Na]^+$ соответственно. Также были обнаружены три типа ионов как $[M + H]^+$ при m/z 865,5, 879,5 и 893,5, различающиеся на 14 Да, что соответствовало изоформам курстакина C10, C11 и C12. Группа пиков от 1000 до 1200 m/z может указывать на наличие в образце изоформ сурфактина [12, 13]. В частности, ионы с m/z 1067,9 и 1082,5 были отнесены к ионам $[M + 2Na]^+$ C14/C15 и C15 изоформ сурфактина соответственно (рис. 2).

Группа пиков в диапазоне масс 1400–1600 m/z относится к изоформам фенгицина. Так, ионы m/z 1471,8, 1485,8 и 1499,8 предположительно были определены как ионы $[M + Na]^+$ C15, C16 и C17 фенгицина А. Молекулярный ион при m/z 1551,4 может быть связан с $[M + K]^+$ C16 гомологом фенгицина В [9, 12, 13].

Инокуляция семян редьки посевной клетками бактерий *B. velezensis* HR13 в концентрациях от 10^5 до 10^9 м.к./мл положительно влияла на развитие корневой системы тестового растения. Обработка семян редьки посевной исследуемым штаммом в концентрациях 10^6 – 10^7 м.к./мл

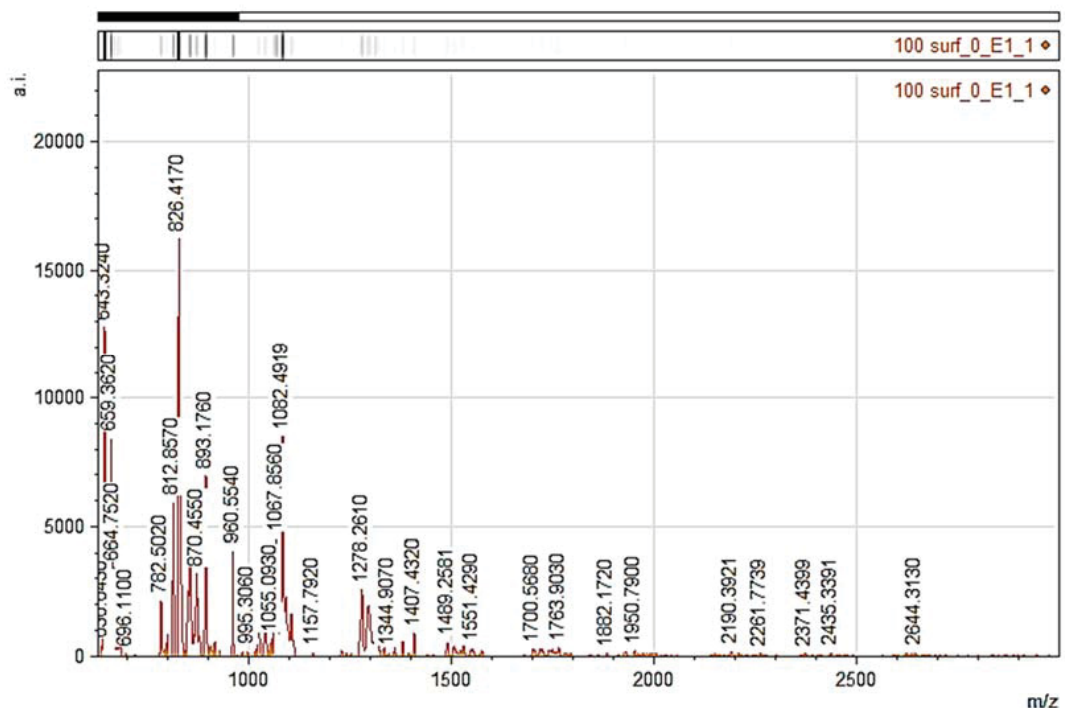


Рис. 2. Масс-спектрометрический анализ образца липопептидов, полученных из культуральной жидкости бактерий *B. velezensis* HR13

Fig. 2. Mass spectrometric analysis of a sample of lipopeptides obtained from the culture liquid of *B. velezensis* HR13 bacteria

стимулировала развитие стебля. Наибольший эффект оказывали бактерии в концентрации 10^6 м.к./мл. Длина стебля редьки посевной, обработанной суспензией бактерий в этой концентрации, была больше необработанных в 1,5 раза, корней – в 3 раза.

Обработка семян растений твердой пшеницы суспензией бактерий *B. velezensis* HR13 в концентрациях от 10^6 до 10^9 м.к./мл также оказывала положительный эффект на развитие корневой системы тестового растения. Обработка семян исследуемой культурой в концентрациях 10^6 – 10^7 м.к./мл стимулировала развитие стебля. Максимальный эффект наблюдался при концентрации 10^7 м.к./мл, длина стебля твердой пшеницы в эксперименте превышала контрольные значения в 1,5 раза, корней – в 1,3 раза (рис. 3).

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о положительном влиянии бактерий *B. velezensis* HR13 на ростовые показатели семян растений редьки посевной и твердой пшеницы. Исследуемые растения являются значимыми для сельского хозяйства, и стимуляция их ростовых параметров может оказывать положительный эффект на урожайность.

Для изучения деструкционного потенциала бактерий *B. velezensis* HR13 были использованы 9 препаратов синтетических фунгицидов с различными действующими веществами. Оценку способности к деградации фунгицидов проводили визуально по наличию или отсутствию роста исследуемого штамма на питательной среде М9 с добавлением препаратов синтетических пестицидов в различных концентрациях (рис. 4).

Штамм *B. velezensis* HR13 использовал в качестве источника углерода такие группы действующих веществ синтетических фунгицидов, как триазолы, фенилпирролы и прочие вещества в различных концентрациях.

Действующее вещество препарата «Ордан» (цимоксанил) исследуемый штамм использовал только в концентрации 0,005 г/мл.

Поскольку исследуемый штамм *B. velezensis* HR13 показал способность к использованию в качестве единственного источника углерода препараты синтетических фунгицидов, целесообразно использовать данный штамм при проведении биоремедиационных мероприятий различных объектов окружающей среды, в первую очередь почвы.

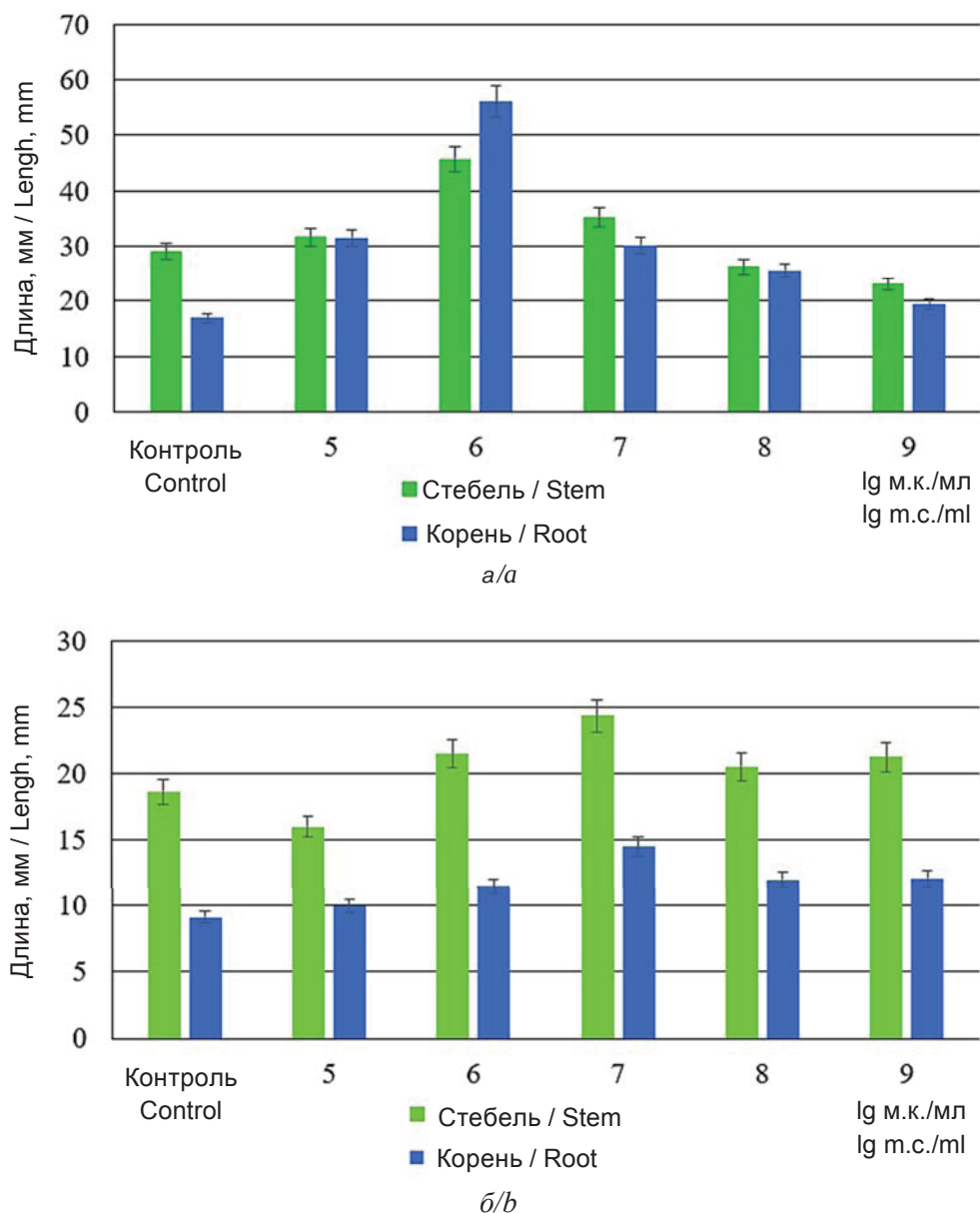


Рис. 3. Влияние бактерий *B. velezensis* HR13 на морфометрические показатели проростков *Raphanus sativus* (а) и *Triticum durum* (б) ($M \pm m$, $p < 0,05$) (цвет онлайн)

Fig. 3. The effect of *B. velezensis* HR13 bacteria on the morphometric parameters of seedlings of *Raphanus sativus* (a) and *Triticum durum* (b) ($M \pm m$, $p < 0,05$) (color online)

В ходе экстракции и характеристики препарата циклического липопептида из культуральной жидкости исследуемого штамма *B. velezensis* HR13 и сравнения с литературными данными было выяснено, что данный препарат содержит в себе 4 изоформы липопептида курстакина (C9 – C12), разнообразные фракции сурфактина (C13 – C16), фенгицина А (C15 – C17) и, вероятно, гомолог фенгицина В. Обнаруженные представители группы циклических липопептидов выделяются различными видами

бактерий рода *Bacillus* и известны своими разнообразными антимикробными свойствами.

В настоящее время ведутся активные исследования бактерий рода *Bacillus*, которые относятся к группе стимулирующих рост и развитие растений ризобактерий (PGPR) и являются продуцентами широкого спектра поверхностно-активных веществ с антимикробными и противогрибковыми свойствами. Вид *B. velezensis* был выделен сравнительно недавно и, по имеющимся данным,

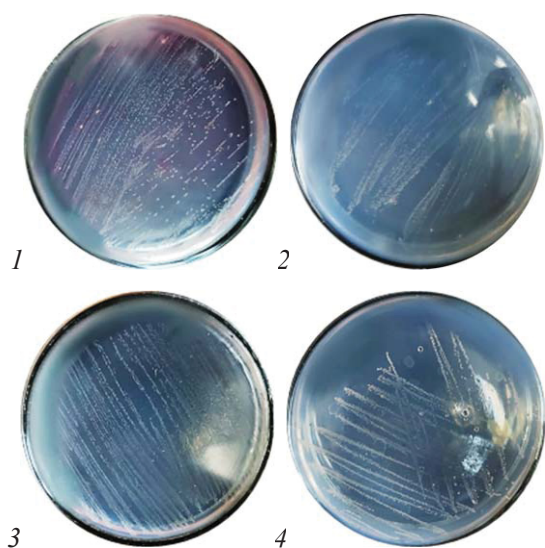


Рис. 4. Наличие роста исследуемого штамма *B. velezensis* HR13 на среде М9 с различными синтетическими фунгицидами, мл/мл: 1 – «Максим» 0,02; 2 – «Раёк» 0,008; 3 – «Топаз» 0,002; 4 – «Топаз» 0,0002 (цвет онлайн)

Fig. 4. The presence of growth of the studied strain *B. velezensis* HR13 on M9 medium with various synthetic fungicides, ml/ml: 1 – “Maxim” 0.02; 2 – “Raek” 0.008; 3 – “Topaz” 0.002; 4 – “Topaz” 0.0002 (color online)

может быть перспективным для различных отраслей сельского хозяйства и биотехнологии.

Заключение

Исследования показали, что штамм *B. velezensis* HR13 обладает перспективами для потенциального применения в различных отраслях промышленности, включая сельское хозяйство и охрану окружающей среды. Этот штамм бактерий продуцирует несколько заслуживающих внимания соединений, включая липопептиды, которые обладают различными полезными свойствами. Кроме того, бактерии *B. velezensis* обладают способностью разлагать синтетические пестициды, загрязняющие почву и воду, что делает их полезным агентом для восстановления загрязненных территорий.

Констатируя полученные нами данные, можно сделать вывод о положительном влиянии бактерий *B. velezensis* HR13 на ростовые показатели семян редьки посевной и твердой пшеницы. Исследуемые растения являются важными возделываемыми культурами, и

стимуляция их ростовых параметров может значительно повышать урожайность. Анализ литературных данных показал, что бактерии вида *B. velezensis* способны стимулировать рост и развитие кипарисовика туполистного (*Chamaecyparis obtusa* Endl., 1847) и яблони хубейской (*Malus hupehensis* Rehd., 1934), а другие виды рода *Bacillus* проявляют сходный эффект в отношении различных растений, среди которых разные сорта риса, пшеницы, перец стручковый, томат и другие сельскохозяйственные культуры [14–20].

Поскольку исследуемый штамм *B. velezensis* HR13 оказался способен утилизировать в качестве единственного источника углерода препараты синтетических пестицидов, считается целесообразным использование данного штамма при проведении восстановительных мероприятий загрязненных почв и водоемов. Бактерии *B. velezensis* способны к деградации атразина, широко применяемого в растениеводстве токсичного гербицида из класса хлортриазинов [21–27].

Полученные данные открывают новые возможности для использования исследуемого штамма бактерий *B. velezensis* в сельском хозяйстве и в целях охраны окружающей среды.

Список литературы

1. Breuer U. Book review: Brock mikrobiologie. By M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker (founded by T. D. Brock) // Acta Biotechnologica. 2001. № 4 (21). P. 369–370. [https://doi.org/10.1002/1521-3846\(200111\)21:43.3CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3846(200111)21:43.3CO;2-Z)
2. Schneider T., Müller A., Miess H., Gross H. Cyclic lipopeptides as antibacterial agents – potent antibiotic activity mediated by intriguing mode of actions // International Journal of Medical Microbiology. 2014. № 304, part 1. P. 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2013.08.009>
3. Ruis-Garsia C., Be'jar V. *Bacillus velezensis* sp. Nov., a surfactant-producing bacterium isolated from the river Velez in Malaga, Southern Spain // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2005. № 55, part 1. P. 191–195. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63310-0>
4. Pat. US-2018020676-A1 USA. 2014. *Bacillus velezensis* rti301 compositions and methods of use for benefiting plant growth and treating plant disease / S. Taghavi, D. van der Lelie, J. Lee, A. Devine. Priority December 29, 2014.
5. Лазарев С. А., Михайлова Н. А. Ферментативные свойства пробиотических штаммов бактерий рода *Bacillus* // Актуальная биотехнология. 2019. № 3 (30). С. 404–406.



6. Иркитова А. Н., Каган Я. Р., Соколова Г. Г. Сравнительный анализ методов определения антагонистической активности молочнокислых бактерий // Известия Алтайского государственного университета. 2012. № 3, часть 1 (75). С. 41–44.
7. Chen L., Chong X. Y., Zhang Y. Y., Lv Y. Y., Hu Y. S. Genome shuffling of *Bacillus velezensis* for enhanced surfactin production and variation analysis // Curr. Microbiol. 2020. № 77, part 1. P. 71–78. <https://doi.org/10.1007/s00284-019-01807-4>
8. Басалаева Д. Л., Никельшпарг М. И., Евстигнеева С. С., Глинская Е. В. Антагонистическая активность бактерий *Bacillus velezensis* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 57–63. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-57-63>
9. Мелентьев А. И., Курченко В. П., Кузьмина Л. Ю. Циклические липопептиды – перспективный биотехнологический продукт // Перспективы и проблемы развития биотехнологии в рамках единого экономического пространства стран Содружества : материалы междунар. науч-практ. конф. (Минск-Нарочь, 25–28 мая 2005 г.). Минск : РИВШ, 2005. С. 140–141.
10. Смирнова Ю. В., Гамоненко О. В. Влияние *Bacillus subtilis* на рост горчицы сарепской // Проблемы и перспективы изучения естественных и антропогенных источников экосистем Урала и прилегающих районов : материалы IX Всерос. науч-практ. конф. (Стерлитамак, 25 мая 2019 г.). Стерлитамак : Издательство Башкирского государственного университета, 2019. С. 121–124.
11. Яковлева О. В. Аэробные спорообразующие бактерии рода *Bacillus* Cohn – продуценты поверхностно-активных веществ : дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2004. 117 с.
12. Hathout Y., Ho Y. P., Ryzhov V., Demirev P., Fenselau C. Kurstakins: A new class of Lipopeptides isolated from *Bacillus thuringiensis* // Journal of Natural Products. 2000. № 63. P. 1492–1496. <https://doi.org/10.1021/nr000169q>
13. Li X., Zhang Y., Wei Z., Guan Z., Cai Y., Liao X. Antifungal activity of isolated *Bacillus amyloliquefaciens* SYBC H47 for the biocontrol of peach gummosis // PloS ONE. 2016. № 11. P. 1–22. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162125>
14. Zhi Y., Wu Q., Xu Y. Genome and transcriptome analysis of surfactin biosynthesis in *Bacillus amyloliquefaciens* MT45 // Scientific Reports. 2017. № 7. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep40976>
15. de Faria A. F., Stéfani D., Vaz B. G., Silva Í. S., Garcia J. S., Eberlin M. N., Grossman M. J., Alves O. L., Durrant L. R. Purification and structural characterization of fengycin homologues produced by *Bacillus subtilis* LSFM-05 grown on raw glycerol // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2011. № 38. P. 863–871. <https://doi.org/10.1007/s10295-011-0980-1>
16. Dimkić I., Stanković S., Nišavić M., Petković M., Ristivojević P., Fira D., Berić T. The profile and antimicrobial activity of *Bacillus* lipopeptide extracts of five potential biocontrol strains // Frontiers in Microbiology. 2017. № 8. P. 925–936. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00925>
17. Lu K., Jin Q., Lin Y., Lu W., Li S., Zhou C., Jin J., Jiang Q., Ling L., Xiao M. Cell-free fermentation broth of *Bacillus velezensis* strain S3-1 improves Pak Choi nutritional quality and changes the bacterial community structure of the rhizosphere soil // Frontiers in Microbiology. 2020. № 11. P. 2043–2056. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.02043>
18. Wang C., Zhao D., Qi G., Mao Z., Hu X., Du B., Liu K., Ding Y. Effects of *Bacillus velezensis* FKM10 for promoting the growth of *Malus hupehensis* Rehd. and inhibiting *Fusarium verticillioides* // Frontiers in Microbiology. 2020. № 10. P. 2889–2904. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02889>
19. Hashem A., Tabassum B., Allah E. F. A. *Bacillus subtilis*: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress // Saudi Journal of Biological Sciences. 2019. Vol. 26. P. 1291–1297. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.05.004>
20. Kumar A., Singh S., Mukherjee A., Rastogi R. P., Verma J. P. Salt-tolerant plant growth-promoting *Bacillus pumilus* strain JPV511 to enhance plant growth attributes of rice and improve soil health under salinity stress // Microbiol. Res. 2021. Vol. 242. Art. 126616. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2020>
21. Kazerooni E. A., Maharachchikumbura S. S. N., Adhikari A., Al-Sadi A. M., Kang S. M., Kim L. R., Lee I. J. Rhizospheric *Bacillus amyloliquefaciens* protect *Capsicum annuum* cv. *Geumsugangsan* from multiple abiotic stress via multifarious plant growth-promoting attributes // Frontiers in Plant Science. 2021. Vol. 12. P. 669–693. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.669693>
22. Syed Nabi R. B., Shahzad R., Tayade R., Shahid M., Hussain A., Ali M. W., Yun B. W. Evaluation potential of PGPR to protect tomato against *Fusarium* wilt and promote plant growth // Peer. J. 2021. Vol. 16. P. 1–20. <https://doi.org/10.7717/peerj.11194>
23. Awan S. A., Ilyas N., Khan I., Raza M. A., Rehman A. U., Rizwan M., Rastogi A., Tariq R., Brestic M. *Bacillus siamensis* reduces cadmium accumulation and improves growth and antioxidant defense system in two wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties // Plants (Basel). 2020. Vol. 9. P. 878–891. <https://doi.org/10.3390/plants9070878>
24. Roy T., Bandopadhyay A., Paul C., Majumdar S., Das N. Role of plasmid in pesticide degradation and metal tolerance in two plant growth-promoting rhizobacteria *Bacillus cereus* (NCIM 5557) and *Bacillus safensis* (NCIM 5558) // Current Microbiology. 2022. Vol. 79, № 4. P. 106–112. <https://doi.org/10.1007/s00284-022-02793-w>
25. Podbielska M., Kus-Liśkiewicz M., Jagusztyn B., Piecho-wicz B., Sadło S., Słowik-Borowiec M., Twarużek M.,



- Szpyrka E. Influence of *Bacillus subtilis* and *Trichoderma harzianum* on penthiopyrad degradation under laboratory and field studies // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 6. P. 1421–1436. <https://doi.org/10.3390/molecules25061421>
26. Zhao J., Chi Y., Xu Y., Jia D., Yao K. Co-metabolic degradation of β -cypermetrim and 3-phenoxybenzoic acid by co-culture of *Bacillus licheniformis* B-1 and *Aspergillus oryzae* M-4 // *PLoS ONE*. 2016. Vol. 11, № 11. P. 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0166796>
27. Chen S., Deng Y., Chang C., Lee J., Cheng Y., Cui Z., Zhou J., He F., Hu M., Zhang L. H. Pathway and kinetics of cyhalothrin biodegradation by *Bacillus thuringiensis* strain ZS-19 // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 84–87. <https://doi.org/10.1038/srep08784>
28. Jakinala P., Lingampally N., Kyama A., Hameeda B. Enhancement of atrazine biodegradation by marine isolate *Bacillus velezensis* MHNK1 in presence of surfactin lipopeptide // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. Vol. 182. P. 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109372>
8. Basalaeva D. L., Nikelshparg M. I., Evstigneeva S. S., Glinskaya E. V. Antagonistic activity of *Bacillus velezensis*. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 57–63 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-57-63>
9. Melentiev A. I., Kurchenko V. P., Kuzmina L. Yu. Cyclic lipopeptides – promising biotechnological product. In: *Prospects and Problems of Biotechnology Development within the Framework of the Common Economic Space of the Commonwealth Countries: Proc. of the Intern. sci. and practic. conf.* (Minsk, Naroch', May 25–28, 2005). Minsk, Republican Institute of Higher Education Publ., 2005, pp. 140–141 (in Russian).
10. Smirnova Yu. V., Gamonenko O. V. The effect of *Bacillus subtilis* on the growth of Sarepta mustard. *Problems and Prospects of Studying Aesthetic and Anthropogenic Sources Ecosystem of the Urals and Adjacent Regions: Proc. of IX All-Russian sci. and pract. conf.* (Sterlitamak, May 25, 2019). Sterlitamak, Bashkir State University Publ., 2019, pp. 121–124 (in Russian).
11. Yakovleva O. V. *Aerobic Spore-Forming Bacteria of the Genus Bacillus Cohn as Producers of Surfactants*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Ufa, 2004. 117 p. (in Russian).
12. Hathout Y., Ho Y. P., Ryzhov V., Demirev P., Fenselau C. Kurstakins: A new class of Lipopeptides isolated from *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Natural Products*, 2000, no. 63, pp. 1492–1496. <https://doi.org/10.1021/np000169q>
13. Li X., Zhang Y., Wei Z., Guan Z., Cai Y., Liao X. Antifungal activity of isolated *Bacillus amyloliquefaciens* SYBC H47 for the biocontrol of peach gummosis. *PloS ONE*, 2016, no. 11, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162125>
14. Zhi Y., Wu Q., Xu Y. Genome and transcriptome analysis of surfactin biosynthesis in *Bacillus amyloliquefaciens* MT45. *Scientific Reports*, 2017, no. 7, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep40976>
15. de Faria A. F., Stéfani D., Vaz B. G., Silva Í. S., Garcia J. S., Eberlin M. N., Grossman M. J., Alves O. L., Durrant L. R. Purification and structural characterization of fengycin homologues produced by *Bacillus subtilis* LSFM-05 grown on raw glycerol. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2011, no. 38, pp. 863–871. <https://doi.org/10.1007/s10295-011-0980-1>
16. Dimkić I., Stanković S., Nišavić M., Petković M., Ristivojević P., Fira D., Berić T. The profile and antimicrobial activity of *Bacillus lipopeptide* extracts of five potential biocontrol strains. *Frontiers in Microbiology*, 2017, no. 8, pp. 925–936. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00925>
17. Lu K., Jin Q., Lin Y., Lu W., Li S., Zhou C., Jin J., Jiang Q., Ling L., Xiao M. Cell-free fermentation broth of *Bacillus velezensis* strain S3-1 improves Pak Choi nutritional quality and changes the bacterial community structure of the rhizosphere soil. *Frontiers in Microbiology*, 2020, no. 11, pp. 2043–2056. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.02043>

References

1. Breuer U. Book review: Brock mikrobiologie. By M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker (founded by T. D. Brock). *Acta Biotechnologica*, 2001, no. 4 (21), pp. 369–370. [https://doi.org/10.1002/1521-3846\(200111\)21:43.3CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3846(200111)21:43.3CO;2-Z)
2. Schneider T., Müller A., Miess H., Gross H. Cyclic lipopeptides as antibacterial agents – potent antibiotic activity mediated by intriguing mode of actions. *International Journal of Medical Microbiology*, 2014, no. 304, part 1, pp. 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2013.08.009>
3. Ruis-Garsia C., Be'jar V. *Bacillus velezensis* sp. Nov., a surfactant-producing bacterium isolated from the river Velez in Malaga, Southern Spain. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, no. 55, part 1, pp. 191–195. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63310-0>
4. Pat. US-2018020676-A1 USA. 2014. *Bacillus velezensis* rti301 compositions and methods of use for benefiting plant growth and treating plant disease. Taghavi S., van der Lelie D., Lee J., Devine A. Priority December 29, 2014.
5. Lazarev, S. A., Mikhailova, N. A. Enzymatic properties of probiotic bacterial strains of the genus *Bacillus*. *Current Biotechnology*, 2019, no. 3 (30), pp. 404–406.
6. Irkitova A. N., Kagan Ya. R., Sokolova G. G. Comparative analysis of methods for determining the antagonistic activity of lactic acid bacteria. *Proceedings of the Altai State University*, 2012, no. 3, part 1 (75), pp. 41–44.
7. Chen L., Chong X. Y., Zhang Y. Y., Lv Y. Y., Hu Y. S. Genome shuffling of *Bacillus velezensis* for enhanced surfactin production and variation analysis. *Curr. Microbiol.*, 2020, no. 77, part 1, pp. 71–78. <https://doi.org/10.1007/s00284-019-01807-4>



18. Wang C., Zhao D., Qi G., Mao Z., Hu X., Du B., Liu K., Ding Y. Effects of *Bacillus velezensis* FKM10 for promoting the growth of *Malus hupehensis* Rehd. and inhibiting *Fusarium verticillioides*. *Frontiers in Microbiology*, 2020, vol. 10, pp. 2889–2904. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02889>
19. Hashem A., Tabassum B., Allah E. F. A. *Bacillus subtilis*: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2019, vol. 26, pp. 1291–1297. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.05.004>
20. Kumar A., Singh S., Mukherjee A., Rastogi R. P., Verma J. P. Salt-tolerant plant growth-promoting *Bacillus pumilus* strain JPVS11 to enhance plant growth attributes of rice and improve soil health under salinity stress. *Microbiol. Res.*, 2021, vol. 242, art. 126616. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2020>
21. Kazerooni E. A., Maharachchikumbura S. S. N., Adhikari A., Al-Sadi A. M., Kang S. M., Kim L. R., Lee I. J. Rhizospheric *Bacillus amyloliquefaciens* protect *Capsicum annuum* cv. *Geumsugangsan* from multiple abiotic stress via multifarious plant growth-promoting attributes. *Frontiers in Plant Science*, 2021, vol. 12, pp. 669–693. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.669693>
22. Syed Nabi R. B., Shahzad R., Tayade R., Shahid M., Hussain A., Ali M. W., Yun B. W. Evaluation potential of PGPR to protect tomato against *Fusarium* wilt and promote plant growth. *Peer. J.*, 2021, vol. 16, pp. 1–20. <https://doi.org/10.7717/peerj.11194>
23. Awan S. A., Ilyas N., Khan I., Raza M. A., Rehman A. U., Rizwan M., Rastogi A., Tariq R., Brestic M. *Bacillus siamensis* reduces cadmium accumulation and improves growth and antioxidant defense system in two wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *Plants (Basel)*, 2020, vol. 9, pp. 878–891. <https://doi.org/10.3390/plants9070878>
24. Roy T., Bandopadhyay, A., Paul C., Majumdar S., Das N. Role of plasmid in pesticide degradation and metal tolerance in two plant growth-promoting rhizobacteria *Bacillus cereus* (NCIM 5557) and *Bacillus safensis* (NCIM 5558). *Current Microbiology*, 2022, vol. 79, no. 4, pp. 106–112. <https://doi.org/10.1007/s00284-022-02793-w>
25. Podbielska M., Kus-Liśkiewicz M., Jagusztyn B., Piechowicz B., Sadło S., Słowik-Borowiec M., Twarużek M., Szpyrka E. Influence of *Bacillus subtilis* and *Trichoderma harzianum* on penthiopyrad degradation under laboratory and field studies. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 6, pp. 1421–1436. <https://doi.org/10.3390/molecules25061421>
26. Zhao J., Chi Y., Xu Y., Jia D., Yao K. Co-metabolic degradation of β -cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid by co-culture of *Bacillus licheniformis* B-1 and *Aspergillus oryzae* M-4. *PLoS ONE*, 2016, vol. 11, no. 11, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0166796>
27. Chen S., Deng Y., Chang C., Lee J., Cheng Y., Cui Z., Zhou J., He F., Hu M., Zhang L. H. Pathway and kinetics of cyhalothrin biodegradation by *Bacillus thuringiensis* strain ZS-19. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, pp. 84–87. <https://doi.org/10.1038/srep08784>
28. Jakinala P., Lingampally N., Kyama A., Hameeda B. Enhancement of atrazine biodegradation by marine isolate *Bacillus velezensis* MHNK1 in presence of surfactin lipopeptide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, vol. 182, pp. 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109372>

Поступила в редакцию 20.07.2024; одобрена после рецензирования 22.03.2025;

принята к публикации 01.04.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 20.07.2024; approved after reviewing 22.03.2025;

accepted for publication 01.04.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 195–204

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 195–204

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-195-204>, EDN: VFHSFH

Научная статья

УДК 581.1+ 633.111.1+631.524.85

Влияние солевого стресса на рост и развитие корневой системы проростков интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы



В. В. Коробко¹, Ю. В. Даштоян²✉, А. В. Калинина², Ю. А. Костикова¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²ФГБНУ «Федеральный аграрный научный центр Юго-Востока», Россия, 4100107, г. Саратов, ул. Тулайкова, д. 7

Коробко Валерия Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Даштоян Юлия Васильевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории генетики и цитологии, dashto@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4481-2417>

Калинина Алла Владимировна, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории генетики и цитологии, kalininaal@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6608-708X>

Костикова Юлия Алексеевна, студент кафедры микробиологии и физиологии растений, costikovaj@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4905-4395>

Аннотация. Изучение устойчивости растений, полученных в результате интрогрессивной селекции, к действию различных факторов, в том числе к засолению, является важным этапом селекционной работы. Проведено исследование влияния солевого стресса на рост и развитие корневой системы проростков интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы. Объектами исследования являлись проростки интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы, полученные с участием *Triticum dicoccum* Shuebl, *Aegilops speltoides* Tausch, *Agropyron elongatum* (Host) Beauv. Проростки сорта Саратовская 76 использованы в качестве стандарта. Объекты культивировали в лабораторных условиях. В качестве субстрата использованы изомотические растворы NaCl, Na₂SO₄, их смесь в соотношении 1:1 и H₂O (контроль). Влияние засоления на рост оценивали по следующим критериям: количеству корней, их длине, значениям корневого индекса и показателя корневобеспеченности. Проростки изученных линий в контрольном варианте опыта уступали сорту-стандарту по длине корней и показателю корневобеспеченности. Установлено, что в наименьшей степени ингибирующее действие хлоридного и сульфатного засоления субстрата на рост корней в длину проявлялось у проростков линии L657: длина главного корня и корней нижнего и верхнего ярусов превышали аналогичные показатели проростков сорта-стандарта. Засоление оказывало негативное действие на корневой индекс проростков и сорта-стандарта, и изученных линий мягкой пшеницы, при этом проростки линий L657 и L664 по значению корневого индекса достоверно превосходили сорт-стандарт при всех вариантах засоления. По количеству корней у проростков статистически значимых отличий у линий, содержащих чужеродный генетический материал, и сорта-стандарта не обнаружено.

Ключевые слова: *Triticum aestivum* L., интрогрессивные линии мягкой пшеницы, хлоридное засоление, сульфатное засоление, морфогенез проростков

Для цитирования: Коробко В. В., Даштоян Ю. В., Калинина А. В., Костикова Ю. А. Влияние солевого стресса на рост и развитие корневой системы проростков интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 195–204. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-195-204>, EDN: VFHSFH

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

Article

The effect of salt stress on the growth and development of the root system of seedlings of introgressive lines of spring bread wheat

V. V. Korobko¹, I. V. Dashtoyan²✉, A. V. Kalinina², I. A. Kostikova¹

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Federal State Budgetary Scientific Organization "Federal Center of Agriculture Research of the South-East Region", 7 Tulaykova St., Saratov 410010, Russia



Valeria V. Korobko, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Iuliia V. Dashtoiian, dashto@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4481-2417>

Alla V. Kalinina, kalininaal@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6608-708X>

Iuliia A. Kostikova, costikovaj@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4905-4395>

Abstract. The study of the resistance of plants obtained as a result of introgressive breeding to the action of various factors, including salinization, is an important stage of breeding work. The effect of salt stress on the growth and development of the root system of seedlings of introgressive lines of spring soft wheat has been studied. The objects of the study are seedlings of introgressive lines of spring soft wheat obtained with the participation of *Triticum dicoccum* Shuebl, *Aegilops speltoides* Tausch, *Agropyron elongatum* (Host) Beauv. Seedlings of the Saratov 76 variety are used as a standard. The objects were cultivated under laboratory conditions. As a substrate, isoosmotic solutions of NaCl, Na₂SO₄, their mixture in a ratio of 1:1 and H₂O (control) were used. The effect of salinization on growth was assessed according to the following criteria: the number of roots, their length, the values of the root index and the root-to-shoot ratio. The seedlings of the studied lines in the control version of the experiment are inferior to the standard variety in terms of root length and root availability. It was found that the least inhibitory effect of chloride and sulfate salinization of the substrate on root growth in length is manifested in seedlings of the L657 line: the length of the main root and the roots of the lower and upper tiers exceed similar indicators of seedlings of the standard variety. Salinization has a negative effect on the root index of seedlings of both the standard variety and the studied lines of soft wheat, while seedlings of lines L657 and L664 in terms of the root index are significantly superior to the standard variety in all salinization variants. According to the number of roots in seedlings, there are no statistically significant differences between lines containing foreign genetic material and the standard variety.

Keywords: *Triticum aestivum* L., introgressive lines of bread wheat, chloride salinity, sulfate salinity, seedling morphogenesis

For citation: Korobko V. V., Dashtoiian I. V., Kalinina A. V., Kostikova I. A. The effect of salt stress on the growth and development of the root system of seedlings of introgressive lines of spring bread wheat. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 195–204 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-195-204>, EDN: VFHSFH

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

Введение

Зерновые культуры являются важной частью продовольственных ресурсов человека и животных. Ежегодно в России их выращивают на площади около 45 млн гектаров [1], при этом значительная доля среди зерновых культур принадлежит мягкой пшенице. Площади, занятые пшеницей, располагаются в регионах России, существенно отличающихся по агроклиматическим условиям, в том числе по факторам, ограничивающим реализацию потенциала культуры. Одним из таких факторов выступает засоление почв [2].

Доля засоленных земель, в пределах сельскохозяйственных угодий России, по разным источникам, составляет 18,1–21,4% от общей площади [3]. Рассоление почв, заключающееся в выполнении комплекса сложных мелиоративных мероприятий, не всегда возможно. В связи с этим внимание к повышению толерантности сельскохозяйственных культур к действию этого фактора остается актуальным.

Мягкая пшеница характеризуется как культура, обладающая механизмами устойчивого развития в слабосоленой среде [4–6]. Селекция, связанная с внесением в геном мягкой пшеницы генетического материала других родственных видов, направленная на усиление некоторых хозяйственно-ценных признаков или приобретения новых, может привести к ухудшению

способности растения переживать неблагоприятные условия [7]. Поэтому изучение устойчивости растений, полученных в результате интрогрессивной селекции, к действию различных факторов, в том числе к засолению, является важным этапом селекционной работы [8].

Цель настоящей работы – изучить влияние засоления на рост и развитие проростков интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы.

Материалы и методы

Исследования выполнены в 2024 г. в лаборатории цитологии и генетики ФГБНУ «ФАНЦ Юго-Востока». Объектом исследования служили проростки яровой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Саратовская 76 и интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы селекции Федерального аграрного научного центра Юго-Востока (L657, L664), полученные с участием *Triticum dicoccum* Shuebl, *Aegilops speltoides* Tausch, *Agropyron elongatum* (Host) Beauv. Источник и состояние чужеродного генетического материала в реконструированном геноме мягкой пшеницы подтверждены в результате цитогенетического анализа с помощью методов флуоресцентной (FISH) и геномной (GISH) гибридизации *in situ* [9] (табл. 1). Сорт яровой мягкой пшеницы Саратовская 76 использован в связи с его рекомендацией госсортокомиссией в качестве стандарта.

Таблица 1 / Table 1

**Генетическая характеристика изученных интрогрессивных линий *T. aestivum* L.
Genetic characteristics of the studied introgressive lines of *T. aestivum* L.**

Линия / Lines	Родословная / Pedigree of lines	Источник чужеродного генетического материала / Source of alien genetic material	Характеристика чужеродного генетического материала / Characteristics of alien genetic material
L657	Л505*2//Л503/3/Л528//АДТ.дс/Ае.спелт*5С29/4/Th Lr28	<i>Tr.dicocum</i> , <i>Ae.speltoides</i>	6A ^{dic} (6D)
L664	С55//Добр/Л164//Агр139/Л528*2//АДТ.дс/Ае.спелт*5С29//Добр	<i>T.dicocum</i> , <i>Ae.speltoides</i> , <i>Ag.elongatum</i> (источник – сорт Добрыня – носитель транс-локации 7DS.7DL-7Ae#1L)	2A ^{dic} (2A) или T2AS.2A ^{dic} L; 2S(2D); T7DS.7DL-7Ae#1L

Исследование проводили в лабораторных условиях. Использовали неповрежденные, выровненные по размеру семена одного года репродукции от растений, выращенных в пределах одного опытного участка. Зерновки проращивали в чашках Петри в растворах 0,98% NaCl, 1,94% Na₂SO₄, смеси этих растворов в соотношении 1:1. Концентрации растворов соответствовали осмотическому давлению 0,7 МПа [10].

В качестве контроля служили семена, пропущенные на дистиллированной воде. Культивирование осуществляли в климатоканере при температуре 19±1°C; фотопериод 16/8 ч света/темноты.

Количественный учет проводили в трех повторностях на семидневных проростках по следующим критериям: определяли количество корней, измеряли их длину и суммарную длину корней каждого растения, абсолютно сухую массу побега и корневой системы ($n = 20$). Используя полученные морфометрические данные, рассчитывали корневой индекс (RI) [8, 11].

Были определены значения сухой массы корней и побега семидневных проростков и определен показатель корнеобеспеченности проростка (the root-to-shoot ratio, обозначенный нами $R^{r/s}$) [8, 12, 13]. Расчет $R^{r/s}$ проведен при помощи скрипта, разработанного на языке программирования Python и используемого для вычисления значений $R^{r/s}$ в отн.ед. и % от контрольных значений [14]. Статистическая обработка данных проведена в табличном процессоре Excel пакета MS Office 2010.

Результаты и их обсуждение

Изучено влияние различных типов засоления на количество корней проростков (табл. 2). В контрольном варианте опыта в среднем их число составляло от 4,9 до 5,3 (мода=5); при этом у проростков линии L657 варьирование данного показателя оценивается как среднее, а у проростков линии L664 и сорта-стандарта – незначительное.

Таблица 2 / Table 2

**Влияние засоления на количество корней проростков интрогрессивных линий *T. aestivum* L.
Influence of salinity on the number of roots seedlings of introgressive lines of *T. aestivum* L.**

Объект / The object	Контроль / The control (H ₂ O)			Типы засоления / Type of salinization								
				NaCl			Na ₂ SO ₄			NaCl + Na ₂ SO ₄		
	Σ, шт.	М	Cv	Σ, шт.	М	Cv	Σ, шт.	М	Cv	Σ, шт.	М	Cv
Саратовская 76 / Saratovskaya 76	4,9±0,4	5	7	5,0±0,0	5	0	5,6±0,7	5	12	5,5±0,7	6	13
L657	5,3±0,5	5	10	5,3±0,4	5	8	5,3±0,9	6	18	5,5±0,5	5	9
L664	5,0±0,0	5	0	4,9±0,3	5	6	5,0±0,0	5	0	5,2±0,7	5	13

Примечание. М – мода, Cv – коэффициент варьирования, %, Σ – среднее арифметическое.

Note. M – mode, Cv – coefficient of variation, %, Σ – arithmetic mean.



При культивировании проростков в условиях хлоридного засоления количество корней варьировало от $4,9 \pm 0,6$ (линия L664) до $5,3 \pm 0,4$ (линия L657) шт.; мода равна 5. Различия анализируемого показателя интрогрессивных линий и сорта-стандарта не являлись достоверными. В условиях сульфатного засоления наибольшее количество корней наблюдалось у проростков сорта Саратовская 76 – $5,6 \pm 0,7$ шт., однако достоверных различий между показателями сорта-стандарта и изученными линиями не обнаружено; значение моды у проростков линии L657 составило 6 шт., тогда как у сорта-стандарта и других линий – 5 шт. Коэффициент варьирования значения количества корней у проростков сорта-стандарта, линии L657 составил 12 и 18% (среднее варьирование признака), у линии L664 – 0.

Смешанное засоление не оказало значимого влияния на количество корней проростков.

Варьирование данного показателя оценивается как среднее у проростков Саратовская 76 и линии L664 и незначительное у линии L657.

Таким образом, сравнительный анализ данных по количеству корней у проростков сорта-стандарта и изученных интрогрессивных линий не выявил статистически значимых отличий анализируемого показателя развития корневой системы проростков линий, содержащих чужеродный генетический материал, и сорта-стандарта.

Проведен морфометрический анализ роста и развития корневой системы семидневных проростков. Установлено, что все изученные линии в контрольном варианте опыта уступали сорту Саратовская 76 по длине главного корня и корней верхнего и нижнего ярусов. Наименьшими значениями длины корней характеризовались проростки линии L664 (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

**Влияние типов засоления на рост корней проростков *T. aestivum* L.
The influence of salinization types on the growth of the roots of *T. aestivum* L.**

Вариант опыта / Experience option	Объект / The object	Длина главного корня, мм / The length of the main root, mm	Длина корней нижнего яруса, мм / The length of the roots of the lower tier, mm	Длина корней верхнего яруса, мм / The length of the roots of the upper tier, mm
Контроль / The control (H ₂ O)	Саратовская 76 / Saratovskaya 76	132±20	255±36	161±35
	L657	69±14*	132±18*	133±26
	L664	42±23*	51±27*	21±12*
NaCl	Саратовская 76 / Saratovskaya 76	29±6	49±8	35±9
	L657	49±9*	85±9*	79±10*
	L664	29±10	65±24	43±22
Na ₂ SO ₄	Саратовская 76 / Saratovskaya 76	6±2	16±3	17±4
	L657	13±3*	28±6*	28±10
	L664	7±3	13±2	10±2
NaCl + Na ₂ SO ₄	Саратовская 76 / Saratovskaya 76	13±3	21±3	33±11
	L657	14±3	27±6	30±10
	L664	10±4	22±8	31±14

Примечание. * – различия между сортом Саратовская 76 и линией достоверны при $p < 0,05$.

Note. * – differences between the Saratovskaya 76 variety and the line are significant at $p < 0,05$.



Во всех вариантах опыта с засолением у проростков сорта Саратовская 76 наблюдалось подавление роста корней в длину. В наименьшей степени этот эффект проявился в условиях

хлоридного засоления (длина корневой системы составила 21% от контрольного значения), в наибольшей степени – при сульфатном засолении (7% от контрольного значения) (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Влияние типа засоления на общую длину корневой системы проростков
The effect of the type of salinization on the total length of the root system of seedlings

Объект / The object	Контроль / The control, мм	Типы засоления / Type of salinization					
		NaCl		Na ₂ SO ₄		NaCl+Na ₂ SO ₄	
		мм	%	мм	%	мм	%
Саратовская 76 / Saratovskaya 76	548±65	113±18	21	39±6	7	67±16	12
L657	334±51*	213±23*°	64	69±15*°	21	70±16°	21
L664	114±51*	137±44	120	30±4°	26	63±7	55

Примечание. % – значение длины относительно контроля (H₂O), * – различия между сортом Саратовская 76 и линией достоверны при $p < 0,05$.

Note. % – the length value relative to the control (H₂O), * – differences between the Saratovskaya 76 variety and the line are significant at $p < 0,05$.

При культивировании объектов исследования на растворе хлорида натрия проростки линии L657 характеризовались максимальными среди объектов исследования значениями длины главного корня (49±9 мм) и корней нижнего (85±9 мм) и верхнего (79±10 мм) ярусов; различия с аналогичными показателями сорта-стандарта статистически достоверны. Длина главного корня проростков линии L664 составила 29±10 мм и не отличалась от аналогичного значения у проростков сорта Саратовская 76, тогда как длина корней нижнего и верхнего ярусов превышали значения сорта-стандарта, но статистически достоверными эти отличия не являются (см. табл. 3).

В условиях сульфатного засоления длина главного корня, корней нижнего яруса, а также общая длина корневой системы проростков линии L657 достоверно превышали аналогичные показатели сорта-стандарта (см. табл. 3). Тогда как на рост корневой системы в длину у проростков линии L664 данный тип засоления не оказал статистически значимого эффекта. Отметим, что общая длина корневой системы проростков, сформировавшаяся при культивировании на растворе сульфата натрия, составила у проростков интрогрессивных линий 21% (линия L657) и 26% (линия L664) от контрольных значений, тогда как у сорта Саратовская 76 – всего 7% от контроля.

При культивировании объектов исследования в условиях смешанного засоления (NaCl+Na₂SO₄; 1:1) общая длина корневой системы проростков составила 63–70 мм. Сравнительный анализ данного критерия в рассматриваемом варианте опыта и в контроле позволяет заключить, что ингибирующий эффект на рост корневой системы в длину в наименьшей степени выражен у проростков линии L664: длина корневой системы при смешанном засолении составила 55% от контрольного значения; а у сорта-стандарта Саратовская 76 – в наибольшей: длина корневой системы в данном варианте опыта составила 21% от контроля. При этом статистически значимых различий по длине главного корня, корней нижнего и верхнего ярусов, а также по суммарной длине корневой системы между объектами исследования не выявлено.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что в наименьшей степени ингибирующее действие хлоридного и сульфатного засоления субстрата на рост корней в длину проявлялось у проростков линии L657.

Корневой индекс (RI), рассчитываемый как отношение средних значений длины самого длинного корня опытных проростков к аналогичному значению контрольных экземпляров, позволяет оценить потенциальную физиологическую активность корневой систе-



мы. Засоление субстрата оказывало негативное действие на значение RI проростков сорта-стандарта: в условиях хлоридного засоления он составил 0,21 отн.ед., в условиях сульфатного –

0,06 отн.ед. и смешанного – 0,11 отн.ед. (табл. 5). Проростки линий L657 и L664 по этому показателю достоверно превосходили сорт-стандарт во всех вариантах опыта.

Таблица 5 / Table 5

Влияние засоления на значение корневого индекса проростков, отн. ед.
The effect of salinization on the root index value of seedlings of seedlings, rel. unit

Объект / The object	Типы засоления / Type of salinization		
	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl+Na ₂ SO ₄
Саратовская 76 / Saratovskaya 76	0,21±0,01	0,06±0,01	0,11±0,01
L657	0,73±0,04*	0,22±0,01*	0,20±0,01*
L664	1,00±0,05*	0,20±0,01*	0,38±0,02*

Примечание. * – различия между сортом Саратовская 76 и линией достоверны при $p < 0,05$.

Note. * – differences between the Saratovskaya 76 variety and the line are significant at $p < 0,05$.

Из всех вариантов эксперимента наибольшие значения RI проростков отмечены в условиях хлоридного засоления; при этом значения анализируемого показателя у интрогрессивных линий в 3,5–5 раз выше, чем у проростков сорта-стандарта. В условиях сульфатного и смешанного засоления данный показатель варьировал от 0,20 отн.ед. (L664, Na₂SO₄; L657, NaCl+Na₂SO₄) до 0,38 отн.ед (L664, NaCl+Na₂SO₄).

Таким образом, засоление оказывает негативное действие на RI проростков сорта Саратовская 76 и изученных линий мягкой пшеницы; исключение составили проростки линии L664 в условиях хлоридного засоления (RI = 1).

R^{r/s} служит индикатором стресса растений, вызванного химическими или физическими воздействиями, что обусловлено способностью растений регулировать соотношение корень/побег в неблагоприятных условиях за счет перераспределения пластических веществ между надземными и подземными органами проростка [11, 13, 15, 16]. Показатель корнеобеспеченности проростков сорта-стандарта Саратовская 76 в контрольном варианте опыта составил 0,79 отн.ед. (табл. 6). Меньшее значение этого показателя было отмечено у проростков при культивировании на растворе хлорида натрия (0,65 отн.ед). В растворах сульфата натрия и смеси солей R^{r/s} сорта Саратовская 76 не отличался от его значения в контроле.

Таблица 6 / Table 6

Влияние типа засоления на показатель корнеобеспеченности проростков, отн. ед
The effect of the type of salinity on the root-to-shoot ratio of seedlings, rel. unit

Объект / The object	Контроль / The control (H ₂ O)	Типы засоления / Type of salinization		
		NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl+Na ₂ SO ₄
Саратовская 76 / Saratovskaya 76	0,79±0,04	0,65±0,03°	0,76±0,04	0,79±0,04
L657	0,53±0,03*	0,93±0,05*°	1,10±0,06*°	0,54±0,03*
L664	0,55±0,03*	0,86±0,04*°	0,32±0,02*°	0,79±0,04°

Примечание. * – различия между сортом Саратовская 76 и линиями достоверны при $p \leq 0,05$; ° – различия между контролем и вариантом опыта (типом засоления) достоверны при $p \leq 0,05$.

Note. * – differences between the Saratovskaya 76 variety and the line are significant at $p < 0,05$; ° – the differences between the control and the experiment variant (type of salinity) are significant $p \leq 0,05$.



В контрольном варианте эксперимента проростки линий L657 и L664 имели меньшие по сравнению с проростками сорта-стандарта значения анализируемого критерия – 0,53 и 0,55 отн.ед. соответственно, тогда как культивирование в растворе NaCl способствовало статистически достоверному повышению $R^{r/s}$ у проростков линий L657 и L664 и по сравнению с контрольными значениями, и по сравнению с данными сорта-стандарта.

В присутствии сульфата натрия высокое значение показателя корнеобеспеченности – $1,10 \pm 0,06$ отн.ед. – было выявлено у проростков линии L657, оно достоверно превышало аналогичное значение сорта-стандарта и контроля для этой линии. Сульфатное засоление оказало негативное влияние на корнеобеспеченность проростков линии L664: в этих условиях показатель $R^{r/s}$ ниже и данных сорта-стандарта, и контрольных значений для этой линии.

Максимальными значениями относительного массового соотношения корней и побега в условиях смешанного засоления – $0,79 \pm 0,04$ отн. ед. – характеризовались проростки сорта Саратовская 76 и линии L664, тогда как показатель $R^{r/s}$ линии L667 достоверно ниже этого значения – $0,54 \pm 0,03$ отн.ед., но при этом от контрольного показателя не отличается.

Солевой стресс оказал негативное влияние на все изученные нами параметры проростков, кроме количества зародышевых корней. В исследованиях других авторов также отмечается ингибирующее действие засоления субстрата культивирования на рост и развитие растений пшеницы. Устойчивость к этому фактору, по данным ряда исследователей, достигается посредством механизмов противодействия осмотическому стрессу и изменению ионного баланса в тканях растения [2, 8, 17–21]. Кроме того, выявлено 220 QTN (Quantitative Trait Nucleotides), связанных с признаками солеустойчивости [22]. Установлено, присутствие QTN и QTL (Quantitative Trait Loci) в 2A и 6A хромосомах [22, 23]. Объекты нашего исследования содержат интрогрессии в этих участках генома. Такие изменения могут оказать негативный эффект на устойчивость растения к присутствию соли. Однако есть данные, что определенного рода интрогрессии в этих областях не приводят к снижению устойчивости и, в некоторых случаях, повышают толерант-

ность пшеницы к солевому стрессу [24]. В результате исследования нами не обнаружено негативного влияния изменения генома на устойчивость проростков интрогрессивных линий к солевому стрессу.

Заключение

Проведен морфометрический анализ проростков сорта Саратовская 76, использованного нами в качестве сорта-стандарта, и интрогрессивных линий яровой мягкой пшеницы, полученных с участием *Triticum dicoccum* Shuebl, *Aegilops speltoides* Tausch, *Agropyron elongatum* (Host) Beauv.

Установлено, что проростки изученных линий в контрольном варианте опыта – при культивировании на воде – достоверно уступают сорту Саратовская 76 по длине главного корня, корней верхнего и нижнего ярусов, показателю корнеобеспеченности.

Во всех вариантах опыта с засолением у проростков сорта-стандарта наблюдается подавление роста корней в длину: в меньшей степени этот эффект проявляется в условиях хлоридного засоления, в большей – при сульфатном засолении. На основании проведенного морфометрического исследования установлено, что в наименьшей степени ингибирующее действие хлоридного и сульфатного засоления субстрата на рост корней в длину проявляется у проростков линии L657: длина главного корня и корней нижнего и верхнего ярусов превышают аналогичные показатели проростков сорта-стандарта. Засоление оказывает негативное действие на корневой индекс проростков и сорта-стандарта, и изученных линий мягкой пшеницы. Исключение составили проростки линии L664, значение корневого индекса которых в условиях хлоридного засоления равно 1 отн.ед. При этом проростки линий L657 и L664 по значению корневого индекса достоверно превосходят сорт-стандарт при всех вариантах засоления.

Сравнительный анализ данных по количеству корней у проростков не выявил статистически значимых отличий анализируемого показателя развития корневой системы проростков линий, содержащих чужеродный генетический материал, и сорта-стандарта.

Таким образом, нами выявлена линия L657, проростки которой в условиях солевого стресса



превышают сорт-стандарт по ряду морфометрических критериев, а именно длине главного корня и корней верхнего и нижнего ярусов, показателю корнеобеспеченности и корневому индексу.

Список литературы

1. Бюллетень «Посевные площади Российской Федерации в 2024 году (весеннего учета)», Федеральная служба государственной статистики, Бюллетени о состоянии сельского хозяйства (электронные версии) [сайт]. <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13277> (дата обращения: 28.08.2024).
2. Bilkis A., Islam M. R., Hafiz M. H. R., Hasan M. A. Effect of NaCl induced salinity on some physiological and agronomic traits of wheat // *Pakistan Journal of Botany*. 2016. Vol. 48, № 2. P. 455–460.
3. Панкова Е. И., Горохова И. Н. Анализ сведений о площади засоленных почв России на конец XX и начало XXI веков // Бюллетень Почвенного института имени В. В. Докучаева. 2020. Вып. 103. С. 5–33. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-103-5-33>
4. Maas E. V., Hoffman G. J. Crop salt tolerance-current assessment // *Journal of the Irrigation and Drainage Division*. 1977. Vol. 103, № 2. P. 115–134. <https://doi.org/10.1061/JRCEA4.0001137>
5. Shabala S., Munns R. Salinity stress: Physiological constraints and adaptive mechanisms // *Plant Stress Physiology* / ed. S. Shabala. 2nd ed. Wallingford : CABI, 2017. P. 24–63. <https://doi.org/10.1079/9781780647296.0024>
6. Liqing Ma, Erfeng Zhou, Naxing Huo, Ronghua Zhou, Guoying Wang, Jizeng Jia. Genetic analysis of salt tolerance in a recombinant inbred population of wheat (*Triticum aestivum* L.) // *Euphytica*. 2007. Vol. 153, № 1. P. 109–117. <https://doi.org/10.1007/s10681-006-9247-8>
7. Адонина И. Г., Тимонова Е. М., Салина Е. А. Интрогрессивная гибридизация мягкой пшеницы: результаты и перспективы // *Генетика*. 2021. Т. 57, № 4. С. 384–402. <https://doi.org/10.31857/S0016675821030024>
8. Даштоян Ю. В., Калинина А. В., Коробко В. В. Влияние засоления на морфогенез проростков интрогрессивных линий мягкой пшеницы с генетическим материалом *Aegilops columnaris* // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 308–317. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-3-308-317>, EDN: FVXSFT
9. Baranova O. A., Adonina L. G., Sibikeev S. N. Molecular cytogenetic characteristics of new spring bread wheat introgressive lines resistant to stem rust // *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2024. Vol. 28, № 4. P. 377–386. <https://doi.org/10.18699/vjgb-24-43>
10. Michel B. E., Kaufmann M. R. The osmotic potential of polyethylene glycol 6000 // *Plant Physiology*. 1973. Vol. 51, № 5. P. 914–916. <https://doi.org/10.1104/pp.51.5.914>
11. Шевлягина О. Ф., Коробко В. В. Особенности реализации донорно-акцепторных отношений при нарушении целостности зародышевой корневой системы проростка *Triticum aestivum* L. // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 219–225. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-219-225>
12. Голуб Н. А. Параметры первичной корневой системы озимой пшеницы и возможности их использования в оценке сортов // *Физиология продуктивности и устойчивости зерновых культур* : сб. науч. тр. Краснодар : КНИИСХ, 1988. С. 42–47.
13. Ledo A., Burslem D. F. R. P., Paul K. I., Battaglia M., England J. R., Pinkard E., Roxburgh S., Ewel J. J., Barton C., Brooksbank K., Carter J., Eid T. H., Fitzgerald A., Jonson J., Mencuccini M., Montagu K. D., Montero G., Ruizpeinado R., Mugasha W. A., Ryan C. M., Sochacki S., Specht A., Wildy D., Wirth C., Zerihun A., Chave J. Tree size and climatic water deficit control root to shoot ratio in individual trees globally // *New Phytologist*. 2018. Vol. 217, № 1. P. 8–11. <https://doi.org/10.1111/nph.14863>
14. Коробко М. А., Коробко В. В. Использование Python для обработки и визуализации данных при фитотестировании // *Биоразнообразие и антропогенная трансформация природных экосистем : материалы XII Всероссийской научно-практической конференции (Балашов, 24–25 мая 2024 г.)*. Саратов : Саратовский источник, 2024. С. 67–72.
15. Лисицын Е. М. Показатели развития корневых систем в эдафической селекции ячменя // *Зернобобовые и крупяные культуры*. 2018. № 2 (26). С. 66–71. <https://doi.org/10.24411/2309-348X-2018-10019>.
16. Agathokleous E., Kitao M., Koike T., Calabrese E. J. Does the root to shoot ratio show a hormetic response to stress? An ecological and environmental perspective // *Journal of Forestry Research*. 2019. Vol. 30, № 5. P. 1569–1580. <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0863-7>
17. Удовенко Г. В., Семушина Л. А. Продуктивность, накопление солей и водно-осмотические свойства растений при чистом и смешанном засолении почвы // *Агрохимия*. 1970. № 11. С. 90–101.
18. Удовенко Г. В., Семухина Л. А., Сааков В. С., Галкин В. И., Кошкин В. А., Кинченко Т. А. Влияние засоления на состояние и активность фотосинтезирующего аппарата растений // *Физиология растений*. 1974. Т. 21, вып. 3. С. 623–629.
19. Турулев В. В. Влияние солевого, пищевого и водного режимов на урожай озимой пшеницы // *Мелиорация антропогенных ландшафтов* : сб. науч. тр. НГМА. Новочеркасск : НГМА, 2000. С. 19–22.
20. Abdel-Ghani A. H. Response of wheat varieties from semi-arid regions of Jordan to salt stress // *J. Agronomy & Crop Science*. 2009. Vol. 195. P. 55–65. <https://doi.org/10.1111/j.1439-037X.2008.00319.x>



21. Chaurasia S. Identification of salt-tolerant wheat genotypes (*Triticum aestivum* L.) through physiological and ionic studies under salinity stress // *Journal of Crop Science and Biotechnology*. 2024. Vol. 27. P. 273–285. <https://doi.org/10.1007/s12892-023-00229-w>
22. Chaurasia S., Singh A. K., Songachan L. S., Sharma A. D., Bhardwaj R., Singh K. Multi-locus genome-wide association studies reveal novel genomic regions associated with vegetative stage salt tolerance in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) // *Genomics*. 2020. Vol. 112, iss. 6. P. 4608–4621. <https://doi.org/10.1016/j.ygeno.2020.08.006>
23. Genc Y., Oldach K., Verbyla A. P., Lott G., Hassan M., Tester M., Wallwork H., McDonald G. K. Sodium exclusion QTL associated with improved seedling growth in bread wheat under salinity stress // *Theor. Appl. Genet.* 2010. Vol. 121, № 5. P. 877–894. <https://doi.org/10.1007/s00122-010-1357-y>
24. Юдина П. С., Леонова И. Н., Салина Е. А., Хлесткина Е. К. Изменение солеустойчивости мягкой пшеницы в результате интрогрессии генетического материала *Aegilops speltoides* и *Triticum timopheevii* // *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2015. Вып. 19, ч. 2. С. 171–175. <https://doi.org/10.18699/VJ15.021>
7. Adonina I. G., Timonova E. M., Salina E. A. Wheat–alien introgression breeding: Current status and prospects. *Russian Journal of Genetics*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 384–402 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0016675821030024>
8. Dashtolian I. V., Kalinina A. V., Korobko V. V. Effect of salinity on the morphogenesis of seedlings of introgressive lines of spring bread wheat with genetic material *Aegilops columnaris*. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 308–317 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-3-308-317>, EDN: FVXSFT
9. Baranova O. A., Adonina L. G., Sibikeev S. N. Molecular cytogenetic characteristics of new spring bread wheat introgressive lines resistant to stem rust. *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*, 2024, vol. 28, no. 4, pp. 377–386. <https://doi.org/10.18699/vjgb-24-43>
10. Michel B. E., Kaufmann M. R. The osmotic potential of polyethylene glycol 6000. *Plant Physiology*, 1973, vol. 51, no. 5, pp. 914–916. <https://doi.org/10.1104/pp.51.5.914>
11. Shevlyagina O. F., Korobko V. V. Some features of implementation of source-sink relations in violation of the integrity of the root system of seedlings of *Triticum aestivum* L. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 219–225 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-219-225>
12. Golub N. A. Parameters of the primary root system of winter wheat and the possibility of their use in the evaluation of varieties. In: *Fiziologiya produktivnosti i ustoychivosti zernovykh kul'tur: sb. nauch. tr.* [Physiology of Productivity and Stability of Grain Crops: Collection of proceedings]. Krasnodar, Krasnodar Research Institute of Agriculture Publ., 1988, pp. 42–47 (in Russian).
13. Ledo A., Burslem D. F. R. P., Paul K. I., Battaglia M., England J. R., Pinkard E., Roxburgh S., Ewel J. J., Barton C., Brooksbank K., Carter J., Eid T. H., Fitzgerald A., Jonson J., Mencuccini M., Montagu K.D., Montero G., Ruizpeinado R., Mugasha W.A., Ryan C. M., Sochacki S., Specht A., Wildy D., Wirth C., Zerihun A., Chave J. Tree size and climatic water deficit control root to shoot ratio in individual trees globally. *New Phytologist*, 2018, vol. 217, no. 1, pp. 8–11. <https://doi.org/10.1111/nph.14863>
14. Korobko M. A., Korobko B. B. Usage of Python for analysis and visualization phytotest data. *Bioraznoobrazie i antropogennaya transformatsiya prirodnnykh ekosistem: materialy XII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoi konferentsii (Balashov, 24–25 maya 2024 g.)*. [Biodiversity and anthropogenic transformation of natural ecosystems: Proceedings of the XII All-Russian Scientific and Practical Conference (Balashov, May 24–25, 2024)]. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2024, pp. 67–72 (in Russian).
15. Lisitsyn E. M. Indexes of root system development for barley edaphic breeding. *Legumes and*



- Groat Crops*, 2018, no. 2 (26), pp. 66–71. <https://doi.org/10.24411/2309-348X-2018-10019>
16. Agathokleous E., Kitao M., Koike T., Calabrese E. J. Does the root to shoot ratio show a hormetic response to stress? An ecological and environmental perspective. *Journal of Forestry Research*, 2019, vol. 30, no. 5, pp. 1569–1580. <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0863-7>
17. Udovenko G. V., Semushina L. A. Productivity, salt accumulation and water-osmotic properties of plants under pure and mixed soil salinization. *Agrochemistry*, 1970, no. 11, pp. 90–101 (in Russian).
18. Udovenko G. V., Semukhina L. A., Saakov V. S., Galkin V. I., Koshkin V. A., Kinchenko T. A. The influence of salinity on the state and activity of the photosynthetic apparatus of plants. *Plant Physiology*, 1974, vol. 21, no. 3, pp. 623–629 (in Russian).
19. Turulev V. V. Study of salt, food and water regimes in the winter wheat harvest. In: *Melioratsiya antropogennykh landshaftov: sb. nauch. tr. NGMA* [Melioration of Anthropogenic Landscapes: Collection of scientific works of the Novosibirsk State Medical Academy]. Novosibirsk: Novosibirsk State Medical Academy Publ., 2000, pp. 19–22 (in Russian).
20. Abdel-Ghani A. H. Response of wheat varieties from semi-arid regions of Jordan to salt stress. *J. Agronomy & Crop Science*, 2009, vol. 195, pp. 55–65. <https://doi.org/10.1111/j.1439-037X.2008.00319.x>
21. Chaurasia S. Identification of salt-tolerant wheat genotypes (*Triticum aestivum* L.) through physiological and ionic studies under salinity stress. *Journal of Crop Science and Biotechnology*, 2024, vol. 27, pp. 273–285. <https://doi.org/10.1007/s12892-023-00229-w>
22. Chaurasia S., Singh A. K., Songachan L. S., Sharma A. D., Bhardwaj R., Singh K. Multi-locus genome-wide association studies reveal novel genomic regions associated with vegetative stage salt tolerance in bread wheat (*Triticum aestivum* L.). *Genomics*, 2020, vol. 112, iss. 6, pp. 4608–4621. <https://doi.org/10.1016/j.ygeno.2020.08.006>
23. Genc Y., Oldach K., Verbyla A. P., Lott G., Hassan M., Tester M., Wallwork H., McDonald G. K. Sodium exclusion QTL associated with improved seedling growth in bread wheat under salinity stress. *Theor. Appl. Genet.*, 2010, vol. 121, no. 5, pp. 877–894. <https://doi.org/10.1007/s00122-010-1357-y>
24. Yudina R. S., Leonova I. N., Salina E. A., Khlestkina E. K. Change of salt tolerance in common wheat after introgression of genetic material from *Aegilops speltoides* and *Triticum timopheevii*. *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Seleksii – Vavilov Journal of Genetics and Breeding*, 2015, iss. 19, part 2, pp. 171–175 (in Russian). <https://doi.org/10.18699/VJ15.021>

Поступила в редакцию 25.10.2024; одобрена после рецензирования 17.03.2025;
принята к публикации 01.04.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 25.10.2024; approved after reviewing 17.03.2025;
accepted for publication 01.04.2025; published 30.06.2025

ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 205–234

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 205–234

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-205-234>

EDN: XCETOK

Обзорная статья

УДК 504.4.054+628.16

От традиционных процессов адсорбции до биоремедиации: современные технологии очистки природных вод от загрязнителей

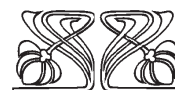
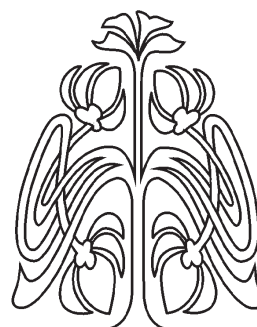
О. В. Салищева , Р. А. Ворошилин

Кемеровский государственный университет, Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6

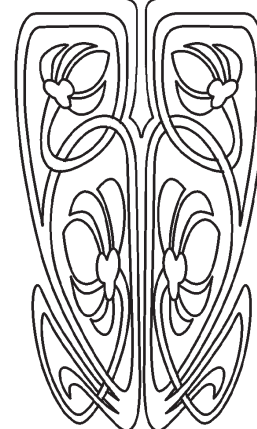
Салищева Олеся Владимировна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, onh@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1885-2060>

Ворошилин Роман Алексеевич, кандидат технических наук, доцент, директор Института инженерных технологий, заведующий лабораторией экологического инжиниринга, rom.vr.22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7259-3085>

Аннотация. Актуальность исследования определяется тем, что деятельность человека привела к усилению антропогенного воздействия на окружающую среду. Различные загрязняющие вещества из большого количества сбросов коммунальных, производственных и медицинских сточных вод повсеместно распространены в природной водной среде. Новые загрязнители – это синтетические или природные химические вещества или любые микроорганизмы, которые обычно не контролируются в окружающей среде. Однако возникающие загрязнители могут попадать в окружающую среду и вызывать известные или предполагаемые неблагоприятные последствия для окружающей среды или здоровья человека. Сложность использования традиционных методов очистки природных вод связана с проблемами масштабирования систем очистки и регенерации или утилизации побочных продуктов. Большая часть исследований по очистке природных водоемов в последние годы сосредоточена на использовании процессов фазового перехода, включая адсорбцию в различных твердых матрицах и ионный обмен, применение мембранной фильтрации, фитотехнологии, химических и биологических методов очистки, а также усовершенствованные процессы окисления. Высокую эффективность показывает адсорбционная очистка водных объектов с использованием комбинированных природных фильтрационных систем, в которых сочетаются физические процессы сорбции и химические процессы биodeградации. Эффективным экологическим и инженерным решением является восстановление пресных водоемов с использованием искусственно созданных плавучих водно-болотных угодий. Показано преимущество биологических методов как наиболее используемых и успешных, что обусловлено их высокой эффективностью и экологичностью. Обзор имеющихся в настоящее время технологий удаления новых загрязнителей из водных экосистем показал, что в технологии задействованы различные физические, химические и биологические процессы. Развитие научных исследований о распространенности опасных загрязнителей в окружающей среде является результатом повышенного внимания ученых к экологическим проблемам, направленного на содействие более рациональному использованию природных ресурсов.



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Ключевые слова: природные воды, загрязнители, очистка воды, адсорбция, мембранные технологии, технология биоремедиации, биологическая очистка, усовершенствованные процессы окисления, коагуляция, флокуляция

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Кузбасса по программе создания научных лабораторий под руководством молодых ученых для проведения прикладных научных исследований и направленных на достижение целей государственной программы Кемеровской области – Кузбасса «Наука и университеты Кузбасса» на 2022–2026 годы, соглашение № 6 от 23.11.2022 г.

Для цитирования: Салищева О. В., Ворошилин Р. А. От традиционных процессов адсорбции до биоремедиации: современные технологии очистки природных вод от загрязнителей // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 205–234. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-205-234>, EDN: XCETOK
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review article

From traditional adsorption processes to bioremediation: Modern technologies for purifying natural waters from pollutants

O. V. Salishcheva , R. A. Voroshilin

Kemerovo State University, 6 Krasnaya St., Kemerovo 650000, Russia

Olesya V. Salishcheva, onh@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1885-2060>

Roman A. Voroshilin, rom.vr.22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7259-3085>

Abstract. The relevance of the study is determined by the fact that human activity has led to an increase in the anthropogenic impact on the environment. Various pollutants from a large number of discharges of municipal, industrial and medical wastewater are ubiquitous in the natural aquatic environment. Emerging pollutants are synthetic or naturally occurring chemicals or any microorganisms that are not normally monitored in the environment. But emerging pollutants may enter the environment and cause known or suspected adverse environmental or human health effects. The complexity of using traditional methods of natural water treatment is associated with the problems of scaling up treatment systems and regenerating or disposing of by-products. Most of the research on the purification of natural water bodies in recent years has focused on the use of phase change processes, including adsorption in various solid matrices and ion exchange, the use of membrane filtration, phytotechnology, chemical and biological treatment methods, and advanced oxidation processes. High efficiency is shown by adsorption purification of water bodies using combined natural filtration systems, in which physical processes of sorption and chemical processes of biodegradation are combined. An effective ecological and engineering solution is the restoration of freshwater bodies using artificially created floating wetlands. The advantage of biological methods as the most used and successful, due to their high efficiency and environmental friendliness, is shown. A review of current technologies available to remove emerging pollutants from water ecosystems showed that different physical, chemical and biological processes are involved. The development of scientific research on the prevalence of hazardous pollutants in the environment is the result of the increased attention of scientists to environmental problems aimed at promoting a more rational use of natural resources.

Keywords: natural waters, pollutants, water purification, adsorption, membrane technologies, bioremediation technology, biological treatment, advanced oxidation processes, coagulation, flocculation

Acknowledgements. The work was carried out with the funding of the Ministry of Science and Higher Education of Kuzbass under the program for the creation of scientific laboratories under the guidance of young scientists for applied scientific research and aimed at achieving the goals of the state program of the Kemerovo Region – Kuzbass “Science and Universities of Kuzbass” for 2022–2026, agreement No. 6 dated 11/23/2022.

For citation: Salishcheva O. V., Voroshilin R. A. From traditional adsorption processes to bioremediation: Modern technologies for purifying natural waters from pollutants. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 205–234 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-205-234>, EDN: XCETOK

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

Введение

Возникающие загрязнители (*emerging contaminants* – ECs) представляют собой синтетические или встречающиеся в природе химические вещества или любые микроорганизмы, которые обычно не отслеживаются в окружающей среде, но могут попасть в окружающую среду и вызвать известные или предполагаемые

неблагоприятные экологические последствия или последствия для здоровья человека. При сохранении в окружающей среде загрязнители могут нарушать физиологию целевых рецепторов, поэтому и признаны загрязняющими веществами, вызывающими экологические проблемы [1].

Присутствие загрязняющих химических веществ в окружающей среде вызывает большое



беспокойство, учитывая, что они появляются не по отдельности, а в виде сложной смеси, которая может привести к нежелательным синергетическим эффектам.

Поскольку здоровая водная экосистема опирается на сложную сеть взаимодействия между растениями, животными и другими живыми организмами, обитающими в системе и прямо или косвенно влияющими друг на друга, вредное воздействие на одно из сообществ может привести к цепному эффекту и поставить под угрозу всю экосистему.

Проблема загрязнения водной среды

Загрязнение водной среды происходит, когда загрязняющее вещество попадает в водоемы и достигает критического предела накопления в системе. Как правило, источники загрязнения воды подразделяются на точечные и неточечные источники загрязнения [2]. Контролировать неточечные источники загрязнения достаточно сложно, так как они опосредованно поставляют загрязняющие вещества в близлежащие водоемы. К таким источникам относятся загрязняющие вещества, которые вместе с дождевой водой выносятся в почву и систему подземных вод. Таким образом, в некоторых местах довольно часто можно обнаружить, что система подземных вод загрязнена химическими удобрениями, пестицидами, токсичными тяжелыми металлами и их фильтрами [3].

К числу крупных неточечных источников загрязнения вод относятся сбросы сточных вод и химических удобрений, богатых фосфатами и нитратами. При избыточном уровне эти нитраты и фосфаты способствуют росту водорослей и водных растений. Неудержимый рост водорослей и мелких растений засоряет водотоки, расходует растворенный кислород на разложение сложного вещества и, в конечном итоге, блокирует проникновение солнечного света в более глубокие слои воды. Этот процесс называется эвтрофикацией [4], идет медленное увеличение количества органических веществ и отложений в водоемах. Этот процесс угрожающе воздействует на водные существа, поскольку нарушает способность дыхания рыб и других беспозвоночных, обитающих в воде [5]. Другой причиной загрязнения воды является ил и взвешенные вещества, переносимые вместе с дождевой водой с полей, городских территорий, строительных площадок [6, 7].

Природа загрязняющих веществ может быть разнообразной, включая органические и

неорганические загрязнители. Органические загрязнители могут включать полихлорированные бифенилы, гексахлорбензол, полибромированные дифенилэфиры, полициклические ароматические углеводороды, пестициды, такие как линдан и дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ). Эти химические вещества, обладающие высокой токсичностью, высокой стойкостью и способностью к биоаккумуляции, часто называют стойкими органическими загрязнителями, поскольку они могут оставаться в водоемах в течение более длительного периода времени даже после удаления первоначального источника, поскольку они устойчивы к разложению и имеют тенденцию сильно связываться с отложениями в водных системах из-за их гидрофобности [5]. Они не так легко метаболизируются и удаляются из тел высших организмов, поэтому накапливаются в их липидных тканях. Такой процесс называется биоаккумуляцией [8]. Живые организмы больше всего страдают от стойких органических загрязнителей, находящихся на самом верхнем трофическом уровне пищевой цепи [6, 9].

Неорганические загрязнители включают тяжелые металлы, радионуклиды, неорганические соли, микроэлементы и их соединения, комплексы металлов с органическими соединениями, цианиды и сульфаты и т.д. [10]. Эти соединения не поддаются разрушению и могут сохраняться в окружающей среде в течение более длительного периода времени [11]. Некоторые из них выполняют биологические функции в росте растений, тогда как другие являются токсичными и вызывают различные заболевания живых организмов. По уровню токсичности тяжелые металлы можно разделить на чрезвычайно ядовитые, включая Cd, Se, Hg, As, Pb, Zn; умеренно ядовитые, в том числе Co, Ni, Cr, Cu, Mo; наименее токсичные включают Mn, Sr, Ba [12].

Повсеместное распространение большого количества потенциально токсичных загрязняющих веществ в окружающей среде подкрепляет необходимость лучшего понимания их возникновения, судьбы и воздействия на окружающую среду. Содержание токсикантов в окружающей среде зависит от антропогенной нагрузки на конкретную территорию [13]. Особое внимание уделяется нерегулируемым следовым количествам органических загрязняющих соединений, включая фармацевтические препараты, запрещенные наркотики и средства



личной гигиены, противомикробные препараты, солнцезащитные средства, консерванты, концентрацию которых ранее не удавалось определить из-за отсутствия аналитического подхода скрининга данных веществ [14].

Тестирование водной экотоксичности загрязняющих химических веществ проводится в контролируемых лабораторных условиях, которое включает определение острой токсичности соединения для конкретных видов-индикаторов. Методы определения токсичности водных сред основаны на способности тест-объектов, таких как водоросли, простейшие и другие тест-организмы, реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности. Например, токсичность оценивают методом исследования двигательной активности ракообразных *Daphnia magna* [14]. Общий подход состоит в том, чтобы классифицировать вещества с EC_{50} от 10 до $100 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ как вредные, от 1 до $10 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ – как токсичные, а вещества $< 1 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ – как очень токсичные для водных организмов. Информация об экотоксичности отдельных химических веществ имеется в литературе. Зная химический состав загрязнителей и методику их обнаружения, можно установить содержание токсиканта и отслеживать изменения его концентрации во времени в зависимости от сезонности и других факторов, включая природные катаклизмы.

Химический анализ также должен быть подкреплён новыми биоаналитическими методами (например, метаболомикой). В противном случае такая информация была бы упущена традиционными токсикологическими тестами, основанными на конечных точках, таких как рост, гибель и размножение для ограниченного числа видов-индикаторов. Необходимы долгосрочные исследования с участием нескольких поколений на разных трофических уровнях, которые могут моделировать условия окружающей среды и концентрации поступающих загрязняющих веществ. Это помогло бы установить экологическое воздействие наблюдаемых концентраций загрязнителей различной природы в окружающей среде.

Технологии очистки природных вод от загрязнителей

Результаты обзора современных технологий, доступных для очистки водных экосистем, показывают, что используются различные физические, химические и биологические процессы. Большинство исследований в последние

годы были сосредоточены на использовании процессов фазового перехода, включая адсорбцию в различных твердых матрицах и ионный обмен, применении мембранной фильтрации, фитотехнологии, методов химической и биологической очистки, усовершенствованных процессов окисления.

Технологии фазового перехода: адсорбция.

Физико-химические механизмы могут способствовать удалению загрязняющих веществ из водных систем. Адсорбция на межфазной границе «жидкость – твердое вещество» приводит к уменьшению содержания растворенных веществ и их концентрированию на поверхности адсорбирующего материала. Процесс извлечения идет до момента установления адсорбционного равновесия, после установления которого чистый обмен между двумя фазами, а значит и удаление из водной фазы вещества не будет происходить [15]. В случае высокого сродства химического загрязнителя к твердым органическим веществам адсорбция протекает эффективно, например, в [16] было показано, что антибиотики офлоксацин и ципрофлоксацин удаляются путем сорбции из вод. Связывание химических загрязнителей с растворенным органическим веществом может способствовать сохранению первых в водной фазе экологических матриц. Кроме того, образование связанных комплексов загрязняющих веществ с растворенным органическим веществом может ввести затруднения при обнаружении химических веществ во время анализа.

Были проведены обширные исследования по адсорбции различных загрязняющих веществ различными адсорбентами. По сравнению с другими методами удаления загрязняющих веществ, адсорбция (процесс в технологическом плане) проще, приводит к меньшему образованию осадка и считается экологичным процессом с низкими инвестиционными затратами [17]. Однако, поскольку это фазово-изменяющая технология, основанная на улавливании загрязнителей на поверхности или в порах твердого материала, она не обязательно приводит к химическому разложению или трансформации загрязняющих веществ и предполагает последующий процесс утилизации или регенерации использованного адсорбента.

Углеродсодержащие материалы являются предпочтительными адсорбентами для удаления химических загрязнителей из-за их высокой пористости, большого разнообразия



функциональных групп, настраиваемой функциональности поверхности при модификации и большой адсорбционной емкости. Кроме того, углеродные материалы имеют низкую стоимость, высокую доступность и обладают химической стойкостью. Преобладающим механизмом адсорбции, который имеет место при удалении химических веществ с помощью углей, является электростатическое взаимодействие и, в меньшей степени, комплексообразование, хемосорбция, π-π взаимодействия, дисперсионные взаимодействия, водородные связи [18–21] (рис. 1).

Наиболее изученными адсорбентами на основе углерода являются активированные угли (которые на сегодняшний день используются наиболее часто), древесный уголь, биоуголь, углеродные нанотрубки, графен и фуллерены. Авторами работы [17] приведен сравнительный анализ некоторых адсорбентов со специфическим сродством к ионам тяжелых металлов: ковалентные органические каркасы, многослойные углеродные нанотрубки, цеолиты, хитозаны, графен.

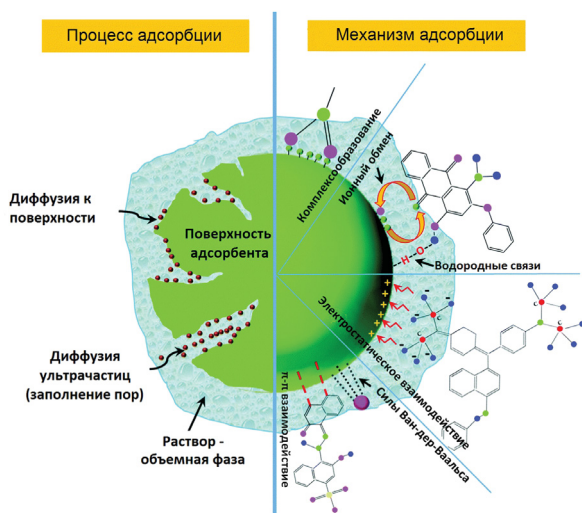


Рис. 1. Различные механизмы адсорбции загрязняющих веществ на пористом адсорбенте. Цит. по: [22], опубликовано под лицензией Creative Commons Attribution 3.0 Unported license

Fig. 1. Different mechanisms of adsorption of contaminants on a porous adsorbent. Quoted from [22], published under license Creative Commons Attribution 3.0 Unported license

В работе [23] представлены результаты по очистке природных водоемов от радионуклидов, в частности, сорбционное концентрирование радионуклида ^{90}Sr из водных растворов

в статических и динамических условиях с применением природного алюмосиликата – глауконита, гранулированного со связующим – водопроводной водой. Отмечено, неуглеродные материалы природного происхождения имеют преимущества перед синтетическими сорбентами в случае очистки большого объема. По структуре и физико-химическим параметрам их разделяют на слоистые и слоисто-ленточные силикаты (вермикулит, монтмориллонит, каолинит, шабазит, модернит, клиноптилолит, глауконит и др.) и дисперсные кремнистые опал-кристаллитовые породы (кремнеземы) осадочного происхождения, на 68–99 % состоящие из аморфного диоксида кремния (опоки, трепела, диатомиты). Эти материалы сочетают относительно низкую себестоимость с хорошими сорбционными характеристиками. Кроме того, такие сорбенты обладают значительной устойчивостью к радиационному излучению. Важнейшим преимуществом сорбентов на основе природных алюмосиликатов является доступность и экологическая безопасность, что позволяет предлагать эффективные решения по очистке природных и сточных вод для различных регионов страны с использованием сорбентов, полученных на основе местного минерального сырья.

Некоторые минералы и неорганические материалы, такие как глина, цеолиты, наночастицы MgO , оксид алюминия, диоксид кремния или ионообменные смолы, также обладают способностью удалять загрязняющие вещества из воды. Ионообменные смолы используют для удаления тяжелых металлов и других токсичных ионов, а также при умягчении воды. Разработано множество синтетических смол, обладающих большой адсорбционной способностью и улучшенными механическими свойствами [24, 25].

Точно так же глинистые минералы используются в качестве адсорбентов тяжелых металлов и органических химических загрязнителей. Глины обладают высокой пористостью, большой площадью поверхности. Природные и модифицированные глины эффективно используются в качестве адсорбентов в сточных водах, на свалках, разливах нефти и т. д. Одними из наиболее изученных глин являются монтмориллонит, сапонит, бентонит, каолинит и вермикулит [26, 27]. В последнее время столбчатые глины привлекают значительное внимание, поскольку их можно комбинировать



с полупроводниками для увеличения площади их поверхности и каталитической активности в отношении деградации химических загрязнителей при применении окислительно-восстановительных процессов [20].

Биосорбция или биоремедиация использует биомассу в качестве адсорбентов или других материалов, созданных из биомассы. Этот тип обработки дешевле, чем другие передовые технологии, учитывая широкий спектр доступных биоматериалов, а также представляет собой альтернативу утилизации сельскохозяйственных отходов. Использование биомассы в качестве адсорбентов подразумевает несколько механизмов удаления, таких как ионный обмен, реакции комплексообразования, электростатическое взаимодействие [28–30].

В качестве сорбентов можно использовать природные пористые углеродосодержащие материалы, как промышленные отходы, так и модифицированное дешевое углеродное сырье. Исследования биосорбентов, таких как бактерии, водоросли, грибы, растительная биомасса, хитозан, кожа и семена фруктов, лигноцеллюлозные материалы, короткие конопляные волокна, скорлупа креветок, рис или ореховая скорлупа, показали большой потенциал данных материалов в удалении загрязняющих веществ различной природы. Биосорбенты, в состав которых входит целлюлоза, лигнин, хитин, клетчатка, пектин, проявляют высокую эффективность и селективность. Они способны прочно связать такие опасные вещества, как антибиотики, радионуклиды, пестициды [31–37].

В [38] исследована возможность использования полученной из отходов зернового производства технической целлюлозы, а также поверхностно-модифицированных сорбентов на ее основе для очистки радиоактивно-загрязненных природных вод от радионуклидов цезия, стронция и иттрия. В случае использования в качестве сорбента модифицированной целлюлозы получены высокие сорбционно-кинетические характеристики, обеспечивающие ее эффективное применение для восстановления природных водоемов, очистки природных вод и технологических растворов от долгоживущих осколочных радионуклидов [38].

В работе [32] изучена адсорбционная емкость верхового торфа и древесных опилок. Эффективность адсорбционной очистки воды от ионов хрома(VI) с применением торфа составила 90%, от ионов железа(III) – 98% при

продолжительности процесса 20 мин. Время наступления адсорбционного равновесия в случае применения древесных опилок 40–60 мин, степень очистки составила 80%.

Очистка водных объектов от нефти и нефтепродуктов является одной из самых сложных и трудоемких задач в аспекте ликвидации аварийных разливов нефти. Сложность очистки природных водных объектов связана с динамичной водной средой и разнообразием процессов трансформации нефти, которые происходят в воде [39]. Наиболее развитыми являются технологии и средства сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов. Экономически приемлемые и экологически обоснованные технологии очистки донных отложений от нефти и нефтепродуктов на технологическом рынке представлены в минимальных количествах, зачастую неприменимы в условиях природных водных объектов [40].

Очистка водоемов от техногенных или природных отложений может осуществляться механизированным и гидромеханизированным методом. Механизированная разработка донных отложений предполагает полное опорожнение водоема и изъятие обнажившихся донных отложений экскаватором. Данный способ приводит к полному разрушению сложившейся экосистемы. При гидромеханизированном способе донные отложения поднимаются со дна водоема при помощи земснаряда. Осушение водоема не требуется, и сам водоем и прилегающая территория подвержена меньшему стрессу, чем при механизированной очистке. Однако объем перекачиваемых донных отложений становится в 2–5 раз больше объема донных отложений в естественной залежи по причине их разбавления водой средствами гидромеханизации для достижения реологического состояния, пригодного для гидротранспорта. Содержание сухого вещества в пульпе органогенных донных отложений, подаваемых земснарядом, составляет, как правило, не более 10%.

Для уменьшения объема изъятых грунтов и придания ему состояния, пригодного для транспортировки и планирования на местности, возникает задача обезвоживания донных отложений в геотекстильных контейнерах. В сфере обезвоживания сырья, шламов и осадков сточных вод более 150 лет используются так называемые фильтрующие мешки (конверты), подвешиваемые на опору беспрепятственного стока влаги. Геоконтейнер – высокопрочный



проницаемый геотекстиль, сформированный в овальную «трубу», в котором происходит процесс гравитационного обезвоживания разнообразных суспензий. Геотекстильный материал изготавливается из нитей полипропилена высокой плотности, соединенных в прочную ткань с устойчивым положением нитей относительно друг друга для создания тонкой структуры пор. Выделяющаяся из контейнеров вода не содержит значимого количества взвешенных веществ. Как правило, она полностью соответствует качеству воды в водоеме и отводится обратно в водоем без ограничений.

Для извлечения металлов-токсикантов из воды загрязненного водоема возможно использовать модифицированные мертвые растения и синтетические адсорбенты, что устраняет основные ограничения «классического» варианта фиторемедиации. Применение синтетических сорбентов для обработки больших объемов вод требует устранения процедур фильтрования, обычно применяемых при очистке сточных вод. Эта задача может быть решена при использовании погружных устройств на основе сорбентов, закрепленных на пористом материале. Такое устройство можно легко удалить из водоема вместе с сорбированными токсикантами и регенерировать для повторного использования, что невозможно реализовать с живыми растениями в методах фиторемедиации. Кроме того, в процессах регенерации сорбента металлы извлекаются в виде раствора, что позволяет их повторно использовать вместо захоронения твердых отходов. Такие растворы представляют собой «жидкие руды» – поликомпонентное сырье, в котором минералы находятся в технологически оптимальной форме.

Таким образом, погружной вариант использования синтетического сорбента, закрепленного на пористой матрице, перспективен для извлечения тяжелых металлов из загрязненного водоема без применения процедур фильтрации. В исследовании [41] моделировалась ситуация загрязнения водоема дренажными водами, взятыми из пруда-отстойника вблизи металлургического завода. Исследуемый объект одновременно содержал ионы Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn. При этом оценивалось воздействие погружного устройства (с закрепленным гибридным сорбентом на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот) на естественное сообщество планктонных организмов в процессах ремедиации загрязненного водоема.

Показано, что удаление токсичных металлов гибридным сорбентом с изоляцией части водной толщи, неизбежной при проведении эксперимента, меняло соотношение обилия отдельных групп фитопланктона, но не приводило к радикальной смене сообщества. Такая же картина наблюдалась и для зоопланктона. Снижение концентрации тяжелых металлов в воде за счет сорбции на сорбенте создает условия для достаточно быстрого восстановления воспроизводства организмов фитопланктона, позволяет сохранить видовое разнообразие всех групп зоопланктона и способствует быстрому восстановлению исходной структуры планктонных сообществ. Без использования сорбента происходит выпадение большей части фильтрующих организмов зоопланктона, обеднение видового состава и развитие более устойчивых к токсическому воздействию веслоногих рачков.

Полученные в ходе эксперимента данные показали перспективность применения погружных устройств с гибридными сорбентами для ремедиации как техногенных, так и природных водоемов, загрязненных тяжелыми металлами. Предлагаемые гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот обеспечивают быстрое и эффективное удаление токсикантов и восстановление структуры и численности естественных сообществ фито- и зоопланктона [41].

В [42] описано изобретение по созданию природного фильтра для очистки от мусора и вредных примесей биологического происхождения. Система биологической фильтрации искусственных и природных водоемов включает зону регенерации в виде искусственно созданного природного фильтра очистки от мусора и вредных примесей биологического происхождения. В зависимости от конфигурации зоны регенерации фильтр содержит стену или шахту из крупных камней и/или блоков скальных нерастворимых пород камня, образующих емкость, заполненную слоями гранитного гравия, щебня и отсевом фракции от крупной к мелкой, а также отсевом шунгита и песками мелких фракций. На поверхность зоны регенерации высажены прудовые водные и прибрежные растения, способные осуществлять очистку воды. В нижней части системы установлен пластинчатый водозаборник, подключенный к насосу таким образом, чтобы вода из водоема, попадая в зону регенерации, прошла все слои от верхнего к нижнему. Зону регенерации можно выполнять



в прибрежных местах. Площадь фильтрации может составлять 1/3 водоема. Изобретение позволяет осуществлять самоочистку водоема на протяжении нескольких лет, сохраняя природный баланс.

Мембранные технологии. При удалении загрязнителей с помощью мембранных технологий мембраны, изготовленные из различных материалов с определенными фильтрующими характеристиками (гидрофобность, размер пор и поверхностный заряд), определяют тип загрязняющего вещества, которое может быть собрано. Мембранные технологии представляют собой своего рода фазовый процесс, имеющих различные характеристики приложения [1, 43, 44].

Доступно несколько типов мембранной фильтрации, включая нанофильтрацию, микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос и прямой осмос. Ультрафильтрация является наиболее распространенным типом мембранной фильтрации. В случае удаления микрозагрязнителей методом мембранной фильтрации обратный осмос и нанофильтрация является самым эффективным. Процесс осмоса, в котором используется градиент концентрации для создания чистого потока воды через мембрану, отличается от процесса обратного осмоса, в котором используют гидравлическое давление для отделения загрязняющих веществ.

Фильтрация с гравитационной мембраной, выполняемая без какой-либо обратной промывки и химической очистки при длительной фильтрации, по своей сути сочетает в себе дополнительные эффекты между биопленкой и UF-мембраной [45, 46].

Наличие биопленки на поверхности мембраны будет способствовать удалению загрязняющих веществ, например, вирусов, биополимеров, усвояемого органического углерода и аммиака, способствуя получению очищенной воды [47, 48]. Исследования показали, что системы фильтрации с гравитационной мембраной способны удалять токсичные метаболиты цианобактерий (микроцистины) в период цветения водорослей, однако низкий поток из-за вызываемого водорослями мембранного обрастания отрицательно влиял на стабилизацию потока. Исследования показали, что ионы (например, Al^{3+} , Ca^{2+} и Ni^{2+}) могут хелатироваться с органическими соединениями, адсорбироваться и удаляться биопленкой.

Загрязнение мембраны является одним из основных ограничений мембранной технологии. Загрязнение может происходить из-за адсорбции мембраны, закупорки пор, образования корки, осаждения или образования биопленки («биообрастание»). В процессе биообрастания микроорганизмы, удерживаемые мембраной, склонны прикрепляться к поверхности мембраны, выделяя внеклеточные полимерные вещества и приводя к резкому снижению потока [49].

Описаны исследования, связанные с изучением влияния предварительной обработки на фильтрационные характеристики самотечной мембраны сверхнизкого давления для стабилизации потока и повышения эффективности удаления [50].

По сравнению с альтернативными технологиями, такими как процессы с активным илом, флокуляция, адсорбция и усовершенствованные процессы окисления, мембранные технологии имеют значительные преимущества, в том числе низкие требования к занимаемой площади, высокоселективное разделение и почти безхимическую обработку. Однако засорение мембраны, т.е. нежелательное отложение и прилипание загрязняющих веществ во время процессов мембранного разделения, является серьезной проблемой для мембранной технологии [51]. В случае сильного загрязнения мембраны будут страдать от значительного снижения эффективности фильтрации, что приведет к увеличению эксплуатационных расходов из-за частой очистки и замены мембран. Следовательно, необходимы усилия для контроля засорения мембран в мембранных процессах. В обзоре [51] представлены последние достижения в области противообрастающих мембран природного происхождения, применяемых для очистки воды, включая суперувлажняющие поверхности, антибактерицидные поверхности и стратегии биосинтеза за счет использования хелатов ионов металлов для инициации биоминерализации и дальнейшего введения в мембрану неорганических средств против обрастания.

Для совершенствования мембранных технологий разрабатывают гибридные фильтрационные системы, например, системы из гранулированного активированного угля с гравитационной мембраной, эксплуатационные показатели данной системы включают: удаление органики, неорганических химических веществ, микропластик [52, 53].



Технология биоремедиации. Существуют определенные виды водных макрофитов, которые способны справляться со стрессовыми условиями даже при высокой концентрации различных органических и неорганических загрязнителей, присутствующих в воде. Эти виды полезны при очистке загрязненной воды с помощью технологий фиторемедиации или биоремедиации [54].

Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде определила фиторемедиацию как эффективное использование растений для удаления, детоксикации или иммобилизации загрязнителей окружающей среды. Фиторемедиация является экологически чистым и выгодным методом очистки загрязненных сред. Процесс включает в себя

всасывание поллютантов через корни, накопление в тканях организма, разложение и перевод их в нетоксичные формы [55–57].

Существуют определенные механизмы, которые способствуют повышению уровня толерантности растений к тяжелым металлам (рис. 2), которые включают: а) синтез хелатирующих пептидов, связывающих ионы металлов, таких как фитохелатин (ФХ) и металлотионеин (МТ), аминокислот и органических кислот; б) изменение мембранных структур; в) образование активных форм кислорода и производство антиоксидантных ферментов; г) отложение металлов в вакуолях (компарментализация); д) поглощение металлов: играют роль транспортные белки – АТФазы, белки-посредники катионного диффузора, пермеазы ионов цинка.

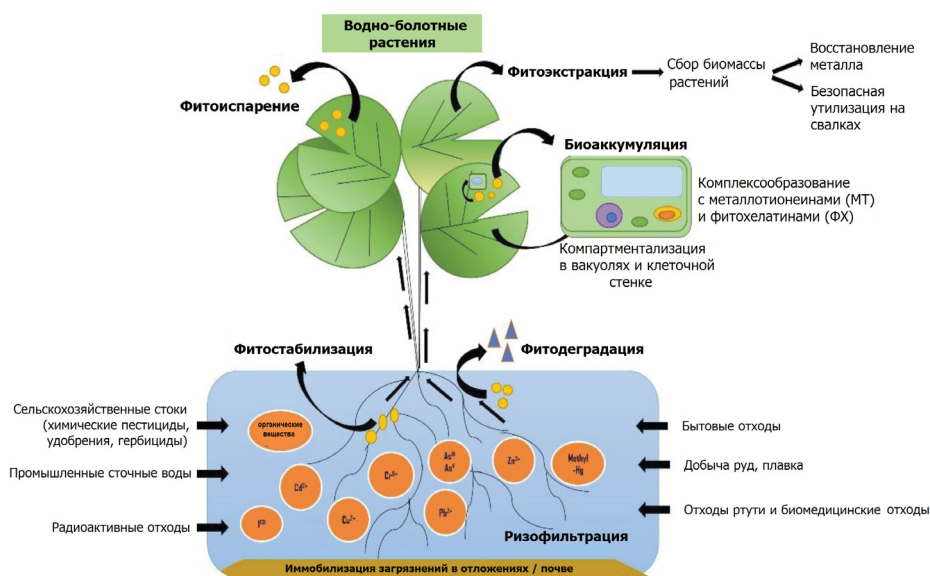


Рис. 2. Фиторемедиационные подходы в детоксикации загрязненных водоемов. Цит. по: [58], опубликовано под лицензией Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 International license

Fig. 2. Phytoremediation approaches in detoxification of contaminated water bodies. Quoted from [58], published under license Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 International license

Достижения в области молекулярной биологии и генной инженерии позволяют исследователям идентифицировать критические гены в исследуемых растениях для установления фиторемедиационного потенциала. Эти гены можно использовать для повышенного поглощения токсикантов, таким образом, эффективно управляя процессами фиторемедиации, такими как: фитоэкстракция, фитостабилизация, ризофильтрация, фитоволатилизация, фитотрансформация, ризодеградация [58].

В работе [58] рассмотрены текущие проблемы загрязнения, проблемы в применении фитотехнологий и возможности в этом направлении для достижения устойчивого решения по рекультивации загрязненных водоемов. Основное внимание уделяется различным биотехнологическим стратегиям, таким как омика, протеомика, геномика, метаболомика и CRISPR (от англ. clustered regularly interspaced short palindromic repeats – короткие палиндромные повторы, регулярно расположенные



группами), для улучшения потенциала фиторемедиации водных растений. Недавние новаторские достижения для желаемой генетической модификации используют технологию CRISPR для переноса целевого набора генов, которые должны быть ассимилированы в геном интересующего растения. Показаны два варианта этой технологии, CRISPR-Cas9 и CRISPR-Cpf1, для замены генов и нацеливания на транскрипцию и регуляцию в конкретном геноме растения для повышения эффективности его фиторемедиации.

Обзор о применении плавающих водных растений в фиторемедиации загрязненной тяжелыми металлами воды представлен в [10]. Многочисленные виды водных растений принадлежащих к семействам Ranunculaceae, Lemnaceae, Cyperaceae, Haloragaceae, Hydrocharitaceae, Potamogetonaceae, Typhaceae, Najadaceae, Pontederiaceae, Juncaceae и Zosterophyllaceae являются основными представителями для фиторемедиации водной среды [59]. Двумя основными характеристиками растений, применяемых для фиторемедиации, являются высокая производительность плотной биомассы и высокая поглощающая способность загрязнителей (транслокация от корней к побегам) [60]. Для фиторемедиации следует выбирать растения, которые должны быстро расти, легко обрабатываться и собираться, иметь высокий уровень устойчивости к засухе и заболачиванию, к высоким значениям pH и концентрациям солей [61–63].

Использование водных макрофитов в борьбе с загрязнением водной среды. Растениям требуется некоторое количество тяжелых металлов в определенном пределе для их роста и развития, но выше этого предела эти металлы становятся токсичными для растений и влияют на метаболические функции. Токсичность тяжелых металлов вызывает продукцию активных форм кислорода (АФК), влияя на такие физиологические процессы, как фотосинтез, дыхание и распад клеток, и даже гибель растений [64]. Некоторые растения обладают устойчивостью к тяжелым металлам из-за присутствия в них антоцианов, тиолов и антиоксидантов [65]. Некоторые водные растения, такие как ряска, обладают исключительной способностью очень быстро восстанавливаться после сильного воздействия металлов-токсикантов [66]. Известно около 400 видов растений с гипераккумуляцией металлов [67]. Большое количество водных сорняков, на-

пример, водяной гиацинт (*Eichhornia crassipes*), водяной салат (*Pistia stratiotes* L.), ряска (*Lemna*, *Spirodela*, *Wolffia*, *Wolffiella*), камыш (*Typha*), тростник обыкновенный (*Phragmites australis*) и ветивер (*Chrysopogon zizanioides*), используются для устранения загрязняющих веществ [68, 69]. Благодаря свойству холодоустойчивости ряска может расти в любое время года, тогда как водяной гиацинт выживает только летом.

В обзоре [70] рассмотрены различные способы фиторемедиации и различные наземные и водные растения, которые используются для рекультивации почвы и водных систем, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами, а также описаны природные и синтетические усилители, ускоряющие процесс поглощения металлов растениями.

Водные макрофиты в фиторемедиации органических загрязнителей. Свободноплавающие макрофиты – сальвиния, ряска, эйхорния и пистия показали свой фиторемедиационный потенциал для очистки вод от органических загрязнителей [71]. Каменица обыкновенная (*Chara vulgaris*), ряска (*Lemna minor*), уруть колосистая (*Myriophyllum spicatum*) и рдест стеблеобъемлющий (*Potamogeton perfoliatus*) продемонстрировали способность удалять алкилбензолсульфонат [72–74].

Свободно плавающие водные растения семейства рясковые (Lemnaceae) способны преобразовывать и устранять азокрасители, такие как кислотный синий краситель и другие текстильные красители, превращая их в побочные продукты [54, 66, 75–77].

Эйхорния отличается способностью поглощать из воды многие виды загрязнителей (инсектициды, фосфаты, фенолы, тяжелые металлы с включениями кадмия, никеля, серебра, а также токсичные спирты и радионуклиды), аккумулируя их. Для увеличения площади корневой части растений предлагается использовать в качестве «искусственных корней» углеродное волокно [78]. Углеродное волокно содержит специальные углеродные нити, которые позволяют волокнам широко раскрываться в воде [79]. Углеродное волокно состоит из пучка 12 000 сверхтонких нитей, что обеспечивает большую площадь поверхности. Структура углеродных волокон в расчете на единицу объема их активированных форм содержит большую долю мезо- и микропор. Микропоры расположены перпендикулярно оси волокна, что делает их доступными с внешней



поверхности материала и обеспечивает их высокую кинетическую активность по отношению к сорбируемым веществам. Соответственно, углеродное волокно привлекает присутствующие в воде микроорганизмы, которые, оседая на большой поверхности нитей, образуют биопленку на развернутых нитях углеродного волокна. Эта биопленка адсорбирует загрязнители [80]. Из-за повышенной активности микроорганизмов, осевших на поверхности волокон, происходит быстрое биологическое разложение.

Хелатирующие добавки широко используются при фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв, так как повышают биодоступность металлов для растений [81, 82]. Поскольку углеродные волокна имеют рыхлую структуру, авторы предположили, что волокна могут выступать в качестве носителя хелатирующих добавок и повышать эффективность очистки сточных вод [83]. Добавление хелатирующих агентов может увеличить микробное сообщество вокруг искусственных корней и повлиять на поглощение загрязняющих веществ за счет образования комплексов металл–лиганд.

Возможные механизмы фиторемедиации загрязнителей окружающей среды. За счет увеличения ключевых факторов, ответственных за накопление загрязняющих веществ, можно повысить эффективность поглощения растениями токсинов [54]. Растения могут действовать как «аккумуляторы» или «исключатели» из-за их механизма поглощения металлов. Растения обладают способностью накапливать загрязняющие вещества в своих надземных тканях, где последние биоразлагаются или биотрансформируются в активные формы [84]. Существуют определенные основные проблемы, возникающие во время взаимодействия ионных частиц с металлом при накоплении металлических загрязнителей [85, 86].

Соотношение побегов и корней у таких растений-гипераккумуляторов выше, чем у растений неаккумуляторов. Гипераккумуляторы могут хорошо развиваться в неблагоприятных условиях при незначительном уходе и давать более высокую биомассу [85]. Растения-гипераккумуляторы способны накапливать в 1000 раз больше тяжелых металлов по сравнению с неаккумуляторами, благодаря симбиозу микроорганизмов (грибков и бактерий) на корнях растений-гипераккумуляторов [87]. Определенная гипотеза уже была предложена для объяснения возможного механизма систем очистки воды.

Водные макрофиты в водоемах изменяют физико-химическую среду организма. Присутствие других водных фотосинтезирующих автотрофов может снижать уровень растворенного CO_2 в воде во время высокой фотосинтетической активности. Это увеличивает содержание растворенного кислорода в сточных водах, вызывая повышение pH воды. Водные макрофиты поглощают загрязняющие вещества и накапливают их в своей биомассе [88].

Большое количество водных макрофитов (всплывающих, погруженных и свободно плавающих) широко используется в гидропонике или в полевых экспериментах, таких как построенные водно-болотные угодья.

Созданные плавучие водно-болотные угодья являются перспективным экологическим инструментом восстановления пресноводных водоемов, таких как городские озера и пруды. Обзор [89] описывает и обобщает динамику загрязнения в присутствии плавучих систем и дает количественную оценку эффективности удаления основных загрязнителей с акцентом на применение в водоемах. Хорошо спроектированные плавучие водно-болотные угодья успешно снижают концентрацию загрязняющих веществ и улучшают здоровье экосистемы. Это проявляется более низкой биомассой водорослей и более разнообразными сообществами рыб, водорослей и беспозвоночных. Показано, что прогнозируемые сценарии изменения климата и эвтрофикации повышают эффективность угодий, в основном из-за увеличения скорости роста и поглощения загрязняющих веществ при более высоких температурах. Однако увеличение интенсивности осадков может привести к снижению эффективности очистки из-за более короткого времени гидравлической задержки и большего количества загрязняющих веществ, присутствующих в виде твердых частиц, а не в растворенной форме. Разработана структура, которая поможет управляющим водными ресурсами для конкретных систем.

Водно-болотные угодья с плавающей обработкой являются инновационными системами, и их процессы до сих пор мало известны в рамках традиционных методов фитодепурации [90]. В Италии в природном парке были установлены барьеры, образованные запатентованным плавающим элементом [91]. Один эксперимент был проведен в канале, принимающем стоки аквакультуры, а другой был установлен в двух



очистных каналах для проверки двух конструкций установки (два барьера, состоящие из двух рядов элементов – конструкция 2×2 и два барьера, состоящие из трех рядов элементов – 2×3 дизайн). Использовались разные виды макрофитов: тростник обыкновенный (*Phragmites australis*), осока высокая (*Carex elata*), ситник развесистый (*Juncus effusus*), рогоз широколистный (*Typha latifolia*), ретивер (*Chrysopogon zizanioides*), ежеголовник прямой (*Sparganium erectum*) и ежа сборная (*Dactylis glomerata*). Плавающие системы легко устанавливались и требовали небольшого количества операций по техническому обслуживанию. Местные растения успешно росли, развивая корни глубиной 90–135 см через 1 год после посадки. Наоборот, ретивер мало адаптировался к местным условиям. В первом эксперименте средняя химическая потребность в кислороде (ХПК) в воде, проходящей через систему плавучих водно-болотных угодий, была снижена на 66%, биохимическая потребность в кислороде – на 52%, а общий фосфор – на 65%. Во втором эксперименте конструкция 2×3 показала несколько лучшие характеристики, чем 2×2 , по снижению ХПК (38 и 28% удаления соответственно) [91].

В работе [92] исследованы процессы восстановления и сохранения стоячих водоемов с помощью очистных сооружений с гравийным дном и искусственных плавающих тростниковых зарослей в тропиках. Изученные водно-болотные угодья являются недорогими экотехнологиями и показывают высокий процент удаления твердых частиц (70–80%).

Биологическая очистка. Технологии биологической очистки широко применяются для удаления химических загрязнителей преимущественно по механизму биодеградации. Биодеградация — это процесс, при котором вещества с большой молекулярной массой разлагаются микроорганизмами, такими как бактерии, водоросли и грибы, на небольшие молекулы [93] и даже биоминерализуются до простых неорганических молекул, таких как вода и углекислый газ. В обычном процессе биодеградации микроорганизмы используют органические соединения в качестве основных субстратов для роста своих клеток [94].

Биосорбция с использованием природных морских водорослей дает многообещающие результаты в удалении загрязняющих веществ: фосфорных и фенольных соединений, тяжелых металлов [95].

Биологические процессы очистки с активным илом в зависимости от задач могут протекать как в аэробных, так и в анаэробных условиях (рис. 3).

Исследования различных процессов биологической очистки, включая активный ил, биологическое удаление питательных веществ и мембранные биореакторы [97], показали, что можно удалить только легко биоразлагаемые загрязняющие вещества, в то время как слабо биоразлагаемые могут вообще не удаляться биологическими процессами. Управление твердыми биологическими веществами, образующимися при применении технологий активного ила, является важной проблемой при работе с обычными процессами биологического разложения. Сложность матрицы твердых биологических веществ и отсутствие аналитических методологий для экстракции, выделения и анализа поллютантов в матрице этого типа привели к серьезному пробелу в знаниях в отношении присутствия загрязняющих веществ. Как правило, переработка и утилизация твердых биологических отходов связаны с их обезвоживанием и уплотнением. В результате этот спрессованный и высушенный остаток является вторичным источником загрязнения окружающей среды, поскольку содержит извлеченные поллютанты.

Другое интересное направление исследований связано с идентификацией и количественным определением метаболитов и продуктов трансформации. Процессы трансформации, такие как биологическая дегградация, могут производить продукты трансформации с остаточной биологической активностью или даже более высокой токсичностью, чем исходные соединения. Некоторые из соединений могут быть замаскированы процессами конъюгации, которые можно легко обратить вспять в условиях окружающей среды с получением стабильных продуктов с более высокой экотоксичностью. Биологическая очистка, например, показала более высокое образование производных перфторалкильной кислоты (например, перфтороктановой кислоты и перфтороктановой сульфоновой кислоты), чем первичная обработка с химическим воздействием, в значительной степени связанная с температурой и длительным временем гидравлической выдержки. По этой причине отслеживание токсичности или остаточной биологической активности сточных вод после очистки может быть

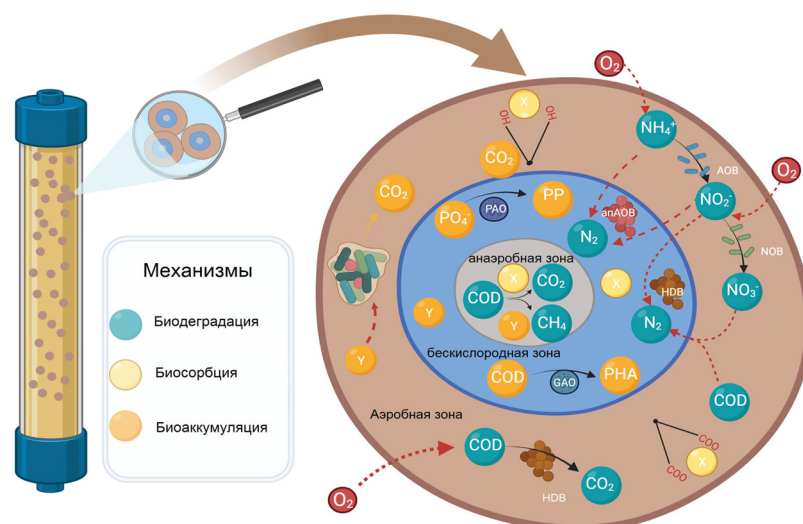


Рис. 3. Механизмы аэробного удаления загрязнителей с помощью активного ила: биodeградация, биосорбция и биоаккумуляция. (COD – химическая потребность в кислороде; X – сорбтив, используемый в биосорбции; Y – сорбтив, используемый для биоаккумуляции; AOB – бактерии, окисляющие аммиак; NOB – нитритоокисляющие бактерии; anAOB – анаммокс бактерии; HDB – гетеротрофные денитрифицирующие бактерии). Цит по: [96], опубликовано под лицензией Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 license

Fig. 3. Aerobic granular sludge mechanisms: biodegradation, biosorption and bioaccumulation. (COD – chemical oxygen demand; X – sorbent used in biosorption; Y – sorbent used for bioaccumulation; AOB – ammonia oxidizing bacteria; NOB – nitrite oxidizing bacteria; anAOB – Anammox bacteria; HDB – heterotrophic denitrifying bacteria). Quoted from [96], published under license Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 license

столь же важным, как и аналитическое количественное определение исходных соединений [97].

В литературе доступна относительно ограниченная информация о микроорганизмах, участвующих в процессе деструкции отдельных химических веществ. При исследовании характеристик сообществ микроорганизмов необходима информация о составе сообщества, которая оценивается методами метагеномного анализа, а также информация об отдельных группах микроорганизмов, отвечающих за определенные функции, которую получают методом количественной ПЦР [98].

В [99] подробно обсуждается эффективное удаление, биоадсорбция или осаждение углекислым газом микробным консорциумом органических и неорганических загрязнителей, включая производные ароматических углеводородов, бисфенол, сырую нефть, пирен, различные пластификаторы, бутан, дезоксинаваленол (микотоксин), тетрациклин, тяжелые металлы – марганец и кадмий. Ввиду хорошей

способности консорциума к деградации по сравнению с отдельными штаммами определены различные синергетические механизмы. Микробный консорциум достигает активности за счет усиления синергетического разложения, снижения накопления промежуточных продуктов, образования неочищенного фермента, саморегулирования. Показано, что эффективность разложения загрязняющих веществ может быть значительно улучшена путем добавления химических материалов, таких как поверхностно-активные вещества Tween 20 и Tween 80.

Бактериальный консорциум может эффективно проводить биоремедиацию загрязненных участков. Механизм можно обобщить следующим образом [99]: во-первых, усиливается синергетическая метаболическая деградация бактериального консорциума. Члены бактериального консорциума могут разлагать основные промежуточные соединения, продуцируемые другими членами, при разложении загрязняющих веществ и уменьшении накопления



промежуточных продуктов, тем самым увеличивая метаболические пути биоразложения органических загрязнений. Во-вторых, некоторые штаммы бактериального консорциума продуцируют множество высокоэффективных биосурфактантов, тем самым повышая растворимость и содержание загрязняющих веществ, улучшая их биодоступность и биоразлагаемость. В-третьих, микробный консорциум может саморегулироваться и адаптироваться во время деградации. Микробные консорциумы демонстрируют лучшую эффективность, чем отдельные культуры, в разложении загрязняющих веществ. В-четвертых, микробный консорциум может способствовать росту штаммов, используя метаболиты после разложения загрязняющих веществ. В-пятых, неочищенный фермент, продуцируемый во внутриклеточном пространстве микробного консорциума, может использоваться в качестве фактора деградации при деградации, проявляя высокую деградационную активность. В-шестых, существует биохимический синергетический эффект между штаммами бактериального консорциума, который усиливает бактериальную активность и деградацию загрязняющих веществ. Следовательно, микробные консорциумы проявляют высокую способность разлагать загрязнители.

Биологический метод расщепления загрязняющих веществ ферментами оксидоредуктазами (аналогично пероксидазам) является относительно молодым и перспективным направлением исследований. Для эффективного разрушения различных органических загрязнителей использовались системы ферментов, которые могут окислять и разлагать органические соединения на более мелкие промежуточные продукты. Обработка на основе ферментов имеет много преимуществ, таких как работа как при высоком, так и при низком уровне загрязнения, низкое потребление энергии, меньшее образование шлама и многое другое. Они также могут обрабатывать широкий спектр загрязняющих веществ [100–102].

Лакказы и пероксидазы – это два фермента, которые используются для биоремедиации загрязненных сточных вод из-за их высокой способности разлагать различные загрязняющие вещества [102–104]. Эти ферменты ускоряют окислительно-восстановительную биodeградацию различных загрязняющих веществ, включая фенолы, крезолы, гербициды, хлорированные фенолы, пестициды, синтетические

текстильные красители, диоксины, фармацевтические препараты и средства личной гигиены и другие [105, 106].

Лакказы (Lac) принадлежат к классу мультимедных оксидаз, встречающихся в основном в различных растениях, бактериях, насекомых и грибах, вызывают повышенный интерес из-за их способности окислять широкий спектр соединений и широкого диапазона субстратной специфичности. Лакказы успешно использовались для разложения ароматических соединений, например эстрогенных гормонов 17 β -эстрадиол (E2), эстрон (E1) и 17 α -этинилэстрадиол (EE2), на продукты, которые имеют более низкую эстрогенную активность или не имеют ее [107]. Пероксидазы представляют собой гемсодержащие антиоксидантные белки, обнаруженные в растениях, грибах, бактериях и животных. Они катализируют окисление различных химических субстратов, используя H₂O₂ или органические гидропероксиды в качестве ко-субстрата [108]. Благодаря своей превосходной специфичности эти ферменты могут эффективно разлагать загрязняющие вещества [109].

Усовершенствованные процессы окисления. Усовершенствованные процессы окисления по своей сути являются физико-химическими технологиями, основанными на генерировании *in situ* форм-окислителей, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к органическим и неорганическим веществам [110, 111].

Окисление является эффективной процедурой удаления химических загрязнителей, особенно с использованием хлора или озона.

Одним из самых сильных окислителей является гидроксильный радикал (\bullet ОН) благодаря его превосходному окислительному потенциалу (2,80 В), который выше, чем у других распространенных окислителей, таких как атомарный кислород (2,42 В), озон (2,07 В), перекись водорода (1,78 В), пергидроксил-радикал (1,70 В), перманганат (1,68 В) или хлор (1,36 В). Радикал \bullet ОН способен реагировать мгновенно и неселективно как с органическими, так и с неорганическими соединениями при скоростях реакции порядка 10^7 и 10^{10} дм³×моль⁻¹×с⁻¹ [112] и может разлагать органические соединения путем отрыва водорода от определенных функциональных групп, прямого переноса электрона или радикально-радикальных взаимодействий. Следовательно, обработка на основе процессов окисления направлена на создание достаточной



концентрации радикалов $\bullet\text{OH}$, что приведет к полной конверсии и минерализации токсичных органических соединений с образованием CO_2 , H_2O и неорганических кислот [113] или, по крайней мере, к преобразованию их в более простые, менее токсичные или легче поддающиеся обработке остатки. Процессы окисления успешно применялись для очистки сложных и сильно загрязненных стоков, таких как сточные воды различных производств, и в более простых системах, таких как речная, дистиллированная или водопроводная вода, обеспечивая полное преобразование токсичных соединений [114].

Фотокаталитическое окисление является наиболее распространенной технологией на основе процессов с переносом электронов. Эта технология подразумевает использование в качестве катализатора фотоактивного полупроводника, такого как TiO_2 , ZnO , WO_3 , CuO и других, которые могут поглощать излучение с энергией, равной или превышающей энергию их запрещенной зоны. Это возбуждает валентные электроны и побуждает их перескакивать в зону проводимости, таким образом генерируя электронно-дырочные пары, которые запускают несколько реакций окислительно-восстановительного типа, которые приводят к образованию кислород-активных частиц, участвующих в окислении загрязняющих веществ [115]. Возможность использования солнечного света в качестве источника излучения представляет собой решающий фактор, который повысил интерес к этой технологии по сравнению с другими [116]. Существенным недостатком такого типа технологий является необходимость проведения последующей стадии отделения наночастиц катализатора от реакционной среды. Поэтому многие работы были сосредоточены на разработке методов для достижения эффективной модификации, иммобилизации или поддержки полупроводниковых частиц на различных подложках, чтобы сделать возможным их извлечение из среды более простым способом и даже их переработку в последовательных процессах [117].

В технологии окисления озоном органические соединения редко полностью разлагаются при окислении одним озоном. Поэтому технология окисления озоном часто используется в сочетании с другими технологиями. В сочетании с ультрафиолетовым излучением (O_3/UV) технология окисления озоном дает хорошие результаты для удаления сложных органических

веществ [1]. Молекулярный озон может избирательно разлагать органические загрязнители, разрывая ненасыщенные связи и определенные функциональные группы в их структурах путем электрофильной и нуклеофильной атаки, но этот механизм обычно приводит к неполной минерализации соединений. Это связано с тем, что применение только озона может преобразовать первоначальные загрязнители в насыщенные карбоновые кислоты, которые имеют более низкое сродство к озону [114].

Для улучшения минерализации в процессах озонирования используются некоторые агенты, такие как катализатор, радиация, некоторые химические добавки или комбинация с другими технологиями окисления, чтобы способствовать ускоренному разложению озона с образованием активных радикалов [118].

Использование озона предполагает более высокие эксплуатационные расходы по сравнению с другими методами обработки [119]. Использование дешевых и широко доступных природных материалов в качестве гетерогенных катализаторов при озонировании будет способствовать использованию озона в экономически эффективном процессе очистки воды. В обзоре [120] описывается использование природных глин, цеолитов и оксидов в качестве носителей или активных катализаторов в процессе озонирования с акцентом на структурные характеристики и модификации, осуществляемые в сырьевых природных материалах; каталитический механизм окисления; эффективность описанных процессов деградации.

Использование глины в качестве адсорбентов и катализаторов при озонировании органических загрязнителей (на примере атразина, бисфенола А, диазинона и диклофенака натрия) позволило смоделировать их естественную окислительную деградацию в глинистых почвах и оценить экотоксичность частично окисленных смесей на ряске, представителе растений в водной среде [121]. Кинетические данные показали, что адсорбция органических загрязнителей на глинистых частицах подчиняется модели псевдвторого порядка. Адсорбция снижает рассеивание органических загрязнителей в окружающей среде и продлевает их стойкость и вероятность естественного разложения. Измерения дзета-потенциала и размера частиц в зависимости от pH показывают, что каталитическая активность глины зависит от ее катиона, соотношения кремнезема и оксида алюминия и,



следовательно, от ее постоянной и временной ионообменной способности. Экотоксичность будет зависеть от структуры органических молекул, химического состава поверхности глины и времени озонирования, которое определяет ход окисления.

Процессы Фентона заключаются в разложении перекиси водорода на активные формы кислорода, катализируемом солями железа (рис. 4). Эти процессы безопасны, в них исполь-

зуются экологически безопасные и легкодоступные реагенты, и обычно требуется короткое время реакции [122]. Некоторыми их недостатками являются узкий диапазон оптимального значения pH (от 2,8 до 3,1), необходимость использования разделяемых твердых катализаторов на основе железа, что облегчает отделение катализатора при проведении процесса в гетерогенном режиме [118], а также позволяет проводить процессы при нейтральном pH.

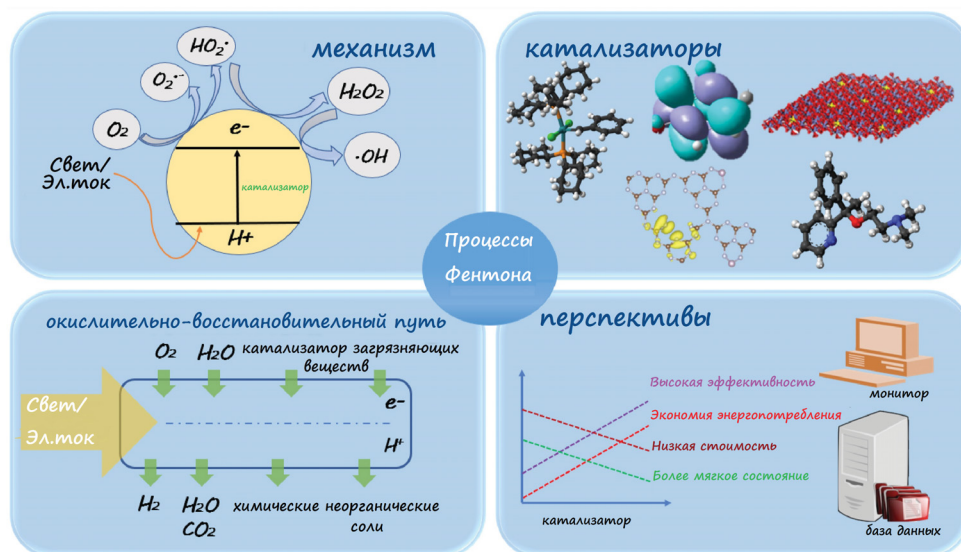


Рис. 4. Механизм, катализаторы, окислительно-восстановительный путь загрязняющих веществ и перспективы применения системы Фентона. Цит. по: [123], опубликовано под лицензией Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 International license

Fig. 4. Mechanism, catalyst, redox pathway of pollutants and perspective for the application of the fenton system. Quoted from [123], published under license Creative Commons Attribution CC BY-NC-ND 4.0 International license

Процессы окисления на основе сульфатов представляют собой альтернативу процессам на основе гидроксильных радикалов и основаны на образовании на месте сульфатных радикалов ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) путем разложения персульфатных или пероксимоносульфатных солей, которые используются в качестве предшественников радикалов. Разложение таких прекурсоров на $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ускоряется под действием тепла, переходных металлов, щелочи, радиации, ультразвука или тепла [124]. Сульфатные радикалы обладают окислительным потенциалом, сравнимым с радикалами $\bullet\text{OH}$ (2,5–3,1 В), но более избирательно реагируют посредством переноса электрона с ненасыщенными органическими соединениями. Прекурсоры сульфатов дешевы, широко распространены в природе и нетоксичны [125]. Когда металлы используются для

активации персульфата, может образовываться большое количество металлического шлама, а соли металлов также могут поглощать сульфатные радикалы, ингибируя процесс [126].

Ультразвуковые технологии основаны на использовании ультразвуковых волн (от 20 до 10000 кГц), которые при облучении в воде вызывают кавитацию или имплозивное схлопывание газовых микропузырьков. Схлопывание пузырьков создает локальные пятна с высокой температурой и давлением, органические загрязнители претерпевают гомолитический разрыв связей, а молекулы воды диссоциируют на $\bullet\text{OH}$ и другие активные формы кислорода [127].

Усовершенствованные процессы окисления широко используются для очистки воды от загрязнителей различной природы, это фармацевтические препараты (такие как антибиотики,



диклофенак, сульфаметоксазол, ибупрофен), амиды, эндокринные разрушители, пестициды, фенолы и кофеин [114].

В [113] представлен обзор исследований по применению процессов окисления для разложения фармацевтических соединений, включая обсуждение влияния различных факторов на эффективность разложения фармацевтических остатков. Кроме того, подчеркивается успех применения процессов окисления в удалении фармацевтических препаратов из различных водных матриц, и излагаются рекомендации для будущих исследований.

Химически индуцированная коагуляция, флокуляция. Коагуляция – это химическое изменение коллоидных частиц, которое со временем вызывает агрегацию и их осаждение. При использовании в сочетании с коагуляцией-флокуляцией и в сочетании с песчаной фильтрацией показано [128], что коагулянт сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ эффективно удаляет такие лекарственные средства, как гидрохлоротиазид, варфарин и бетаксолол (с эффективностью удаления 80%). Методом коагуляции удалось извлечь соединения, входящие в состав средства личной гигиены, в достаточно больших количествах из загрязненных вод, особенно целестолд, галаксолд и тонарид, со значительной степенью удаления 83, 79 и 78% соответственно [129]. Химическая обработка, такая как коагу-

ляция, флокуляция, оказалась неэффективной для удаления некоторых фармацевтических органических соединений, при этом тестируемые соединения (карбадокс, сульфадиметоксин и триметоприм) не удалялись коагулянтами на основе солей металлов (сульфат алюминия и сульфат железа) [130].

Коагуляция и осаждение используются в качестве альтернативы для сбора водорослей, вызывающих цветение водоемов. Несколько клеток микроводорослей агрегируют во время флокуляции и образуют более крупные хлопья, которые можно легко отделить от воды с помощью простого гравитационного осаждения. Некоторые микроорганизмы (бактерии и грибы) или выделяемые ими внеклеточные полимерные вещества обычно используются в качестве биофлокулянтов для индукции агрегации микроводорослей.

Авторы [131] разработали материал для устойчивого контроля цветения цианобактерий. Эти многофункциональные агенты коагуляции/флокуляции-флотации на биологической основе, состоящие из катионной гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), мукополисахаридов *Agrobacterium* (АМП) вместе с кокоамидопропилбетаином, поверхностно-активным веществом растительного происхождения, способствуют эффективному и устойчивому сбору клеток *Microcystis aeruginosa* (рис. 5).

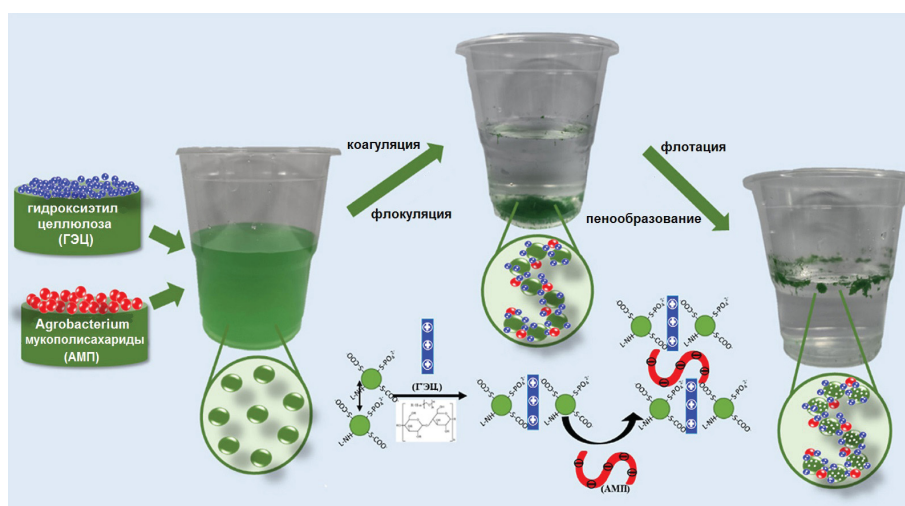


Рис. 5. Коагуляционно-флокуляционно-флотационный сбор *Microcystis aeruginosa*. Цитируется из [131], опубликовано под лицензией Creative Commons Attribution CC-BY 4.0 International license

Fig. 5. Coagulation/flocculation-flotation harvest of *Microcystis aeruginosa*. Quoted from [131], published under license Creative Commons Attribution CC-BY 4.0 International license



Авторами [132] исследовано удаление микропластика и природных органических веществ из воды путем коагуляции-флокуляции с белковыми амилоидными фибриллами. Представлены лизоцимовые амилоидные фибриллы в качестве нового природного биофлокулянта и исследована их способность флокулировать и осаждавать вышеупомянутые нежелательные коллоидные объекты. Благодаря своей положительно заряженной поверхности в очень широком диапазоне pH амилоидные фибриллы лизоцима демонстрируют превосходную эффективность удаления мутности 98,2 и 97,9% для диспергированных полистирольных микрочастиц и гуминовой кислоты соответственно. Сравнение амилоидных фибрилл, коммерческих флокулянтов (FeCl_3 и полиалюминий хлорид), так и нативных мономеров лизоцима указывает на превосходство амилоидных фибрилл при той же дозировке и времени оседания, после обработки амилоидными фибриллами мутность первичных и обогащенных микропластиком сточных вод и озерной воды уменьшилась, что подтверждает возможность коагуляции-флокуляции в естественных условиях.

Заключение

Извлечение загрязняющих веществ с использованием одной технологии очистки, вероятно, не лучший подход для их удаления из воды. Необходимо исследовать использование связанных систем очистки, которые могут устранить недостатки единой технологии удаления этих сложных загрязнителей, присутствующих в водной среде.

Процессы фазового перехода, несмотря на то что они эффективны для очистки сточных вод, не совсем эффективны в случае высоких концентраций загрязнителей в воде. Соответственно, следует продумать, в составе какой матрицы будут присутствовать сорбционные материалы, какова их емкость, каким образом они будут регенерироваться или утилизироваться, поскольку эти процессы не обеспечивают постоянного решения проблемы. Имеется положительный опыт адсорбционной очистки водоемов при использовании комбинированных природных фильтрационных систем, в которых совмещены физические процессы сорбции и химические процессы биодеструкции.

Коагуляция-флокуляция эффективно работают как процессы избавления от мутности системы, причем в последнее время предпочтение

отдается биокоагулянтам. В случае применения данных методов необходимо учитывать тот факт, что в системе будет накапливаться слой осадка, который необходимо будет удалять либо применять совместно способы очистки для биодegradации выделенных твердых компонентов. Одним из перспективных эколого-инженерных инструментов восстановления пресноводных водоемов, таких как городские озера и пруды, являются искусственно созданные плавучие водно-болотные угодья.

Расширенные исследования биологических процессов, широко используемые для разложения химических загрязнителей, показали преимущество биологических методов как наиболее используемых и успешных, благодаря высокой эффективности и экологичности. Для биологической очистки вод широко используют активный ил, способный удалять различные загрязняющие вещества, а также различные виды растений, благодаря их высокой производительности плотной биомассы и высокой поглощающей способности загрязнителей. Процесс фиторемедиации включает в себя всасывание поллютантов через корни, накопление в тканях организма, разложение и перевод их в нетоксичные формы.

Возникновение новых загрязняющих веществ создает новые проблемы для экологического регулирования. Необходимо спроектировать и разработать новые методики скрининга, которые облегчат обнаружение и мониторинг широкого спектра загрязняющих веществ в окружающей среде в режиме реального времени. Это позволит отслеживать присутствие загрязняющих веществ, выявить источники загрязнения и своевременно принимать корректирующие меры. Новыми и полезными инструментами для легкого обнаружения загрязняющих веществ различного типа считаются биосенсоры [133]. Необходимо продолжать разработку инструментов такого типа, способных обнаруживать следовые количества загрязнителей, чтобы содействовать принятию заблаговременных мер по борьбе с загрязнением.

Список литературы

1. Kumar R., Qureshi M., Vishwakarma D. K., Al-Ansari N., Kuriqi A., Elbeltagi A., Saraswat A. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies // Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2022. Vol. 6. Art. 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>



2. Li P., Wu J. Drinking water quality and public health // *Exposure and Health*. 2019. Vol. 11, № 4. P. 73–79. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00299-8>
3. Lin L., Deng Z. Q., Gang D. D. Nonpoint source pollution // *Water Environ. Res.* 2009. Vol. 81, № 10. P. 1996–2018. <https://doi.org/10.2175/106143009X12445568400610>
4. Khan M.N., Mohammad F. Eutrophication: Challenges and solutions // *Eutrophication: Causes, Consequences and Control*. 2014. Vol. 2. P. 1–15. <https://doi.org/10.13140/2.1.3673.8884>
5. Weber R., Watson A., Forter M., Oliaei F. Persistent organic pollutants and landfills-a review of past experiences and future challenges // *Waste Manage. Res.* 2011. Vol. 29, № 1. P. 107–121. <https://doi.org/10.1177/0734242X10390730>
6. Kazlauskienė N., Svecevičius G., Marciulionienė D., Montvydiene D., Kesminas V., Staponkus R., Taujan-skis E., Sluckaitė A. The effect of persistent pollutants on aquatic ecosystem: A complex study // 2012 IEEE/OES Baltic International Symposium (BAL-TIC). IEEE, 2012. P. 1–6. <https://doi.org/10.1109/BALTIC.2012.6249198>
7. Verla A. W., Verla E. N., Amaobi C. E., Enyoh C. E. Water pollution scenario at river Uramurukwa flowing through Owerri metropolis, Imo state, Nigeria // *Int. J. Advanced Sci. Res.* 2018. Vol. 3, № 3. P. 40–46.
8. Jadia C. D., Fulekar M. H. Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques // *African J. Biotechnol.* 2009. Vol. 8, № 6. P. 921–928.
9. Bouwman H. POPs in southern Africa // *Persistent Organic Pollutants* / ed. H. Fiedler. The Hand book of Environmental Chemistry. Vol. 30. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2003. P. 297–320. https://doi.org/10.1007/10751132_11
10. Ali S., Abbas Z., Rizwan M., Zaheer I. E., Yavas I., Ünay A., Abdel-Daim M. M., Bin-Jumah M., Hasanuz-zaman M., Kalderis D. Application of floating aquatic plants in phytoremediation of heavy metals polluted water: A review // *Sustainability* (Switzerland). 2020. Vol. 12, № 5. Art. 1927. <https://doi.org/10.3390/su12051927>
11. Tchounwou P. B., Yedjou C. G., Patlolla A. K., Sutton D. J. Heavy metal toxicity and the environment // *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. 2012. Vol. 101. P. 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
12. Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. Ah., Ashraf S., Asghar H. N. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. Vol. 174. P. 714–727. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
13. Kaledin A. P., Stepanova M. V. Bioaccumulation of trace elements in vegetables grown in various anthropogenic conditions // *Foods and Raw Materials*. 2023. Vol. 11, № 1. P. 10–16. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-1-551>
14. Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordor B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring // *Water Res.* 2015. Vol. 72. P. 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
15. Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. *Environmental organic chemistry*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2016. 1024 p.
16. Petrie B., McAdam E. J., Lester J. N., Cartmell E. Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 497. P. 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.003>
17. Hashmi Z., Jatoi A.S., Nadeem S., Anjum A., Imam S. M., Jangda H. Comparative analysis of conventional to biomass-derived adsorbent for wastewater treatment: A review // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022. Vol. 14. P. 45–76. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02443-y>
18. Chiang Y. C., Juang R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review // *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2017. Vol. 71. P. 214–234. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.014>
19. Marques S., Marcuzzo J., Baldan M., Mestre A., Carvalho A. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 321. P. 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>
20. Rodriguez-Narvaez O. M., Peralta-Hernandez J. M., Goonetilleke A., Bandala E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 323. P. 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
21. Xiang Y., Xu Z., Wei Y., Zhou Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J., Luo L., Zhou Z. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors // *J. Environ. Manage.* 2019. Vol. 237. P. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.068>
22. Dutta S., Gupta B., Srivastava S. K., Gupta A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review // *Materials Advances*. 2021. Vol. 2 (14). P. 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
23. Кутергин А. С., Недобух Т. А., Никифоров А. Ф., Зенкова К. И., Тарасовских Т. В. Сорбционное извлечение радионуклидов стронция из поверхностных вод природным алюмосиликатом // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 2021. № 4. С. 118–134. <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2021-4-7>
24. Gupta R., Pathak D. D. Surface functionalization of mesoporous silica with maltodextrin for efficient adsorption of selective heavy metal ions from aqueous solution // *Colloids Surf. A: Physicochemical Eng. Aspects*. 2021. Vol. 631. Art. 127695. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127695>
25. San Miguel G., Lambert S. D., Graham N. J. D. A practical review of the performance of organic and inorganic



- adsorbents for the treatment of contaminated waters // J. Chem. Technol. Biotechnol.: Int. Res. in Process, Environ. and Clean Technology. 2006. Vol. 81, № 10. P. 1685–1696. <https://doi.org/10.1002/jctb.1600>
26. Awad A. M., Shaikh S. M., Jalab R., Gulied M. H., Nasser M. S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 228. Art. 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
27. Es-sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Nkhili S., Elyoubi M. S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco) // Mater. Today: Proceedings. 2021. Vol. 45, № 8. P. 7290–7298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>
28. Chaukura N., Gwenzi W., Tavengwa N., Manyuchi M. M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries // Environ. Development. 2016. Vol. 19. P. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002>
29. Sadeek S., Negm N., Hefni H., Abdel Wahab M. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures // Int. J. Boil. Macromol. 2015. Vol. 81. P. 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
30. Zeraatkar A. K., Ahmadzadeh H., Talebi A. F., Moheimani N. R., McHenry M. P. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review // J. Environ. Manage. 2016. Vol. 181. P. 817–831. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.059>
31. Alekseeva O. V., Bagrovskaya N. A., Noskov A. V. The sorption activity of a cellulose–fullerene composite relative to heavy metal ions // Prot. Met. and Physical Chem. Surf. 2019. Vol. 55, № 1. P. 15–20. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010027>
32. Дремичева Е. С. Использование торфа и древесных опилок для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Научного центра промышленной и экологической безопасности [Вестник НЦ ВостНИИ]. 2021. № 3. P. 80–91. <https://doi.org/10.25558/VOSTNII.2021.74.78.009>
33. Gorgievski M., Božić D., Stanković V., Strbac N., Serbula S. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw // Ecol. Eng. 2013. Vol. 58. P. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.025>
34. Imamoglu M., Yıldız H., Altundag H., Turhan Y. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon // J. Dispersion Sci. Technol. 2015. Vol. 36, № 2. P. 284–290. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.890109>
35. Jalali M., Aboulghazi F. Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions // J. Mater. Cycles Waste Manage. 2013. Vol. 15. P. 548–555. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0096-3>
36. Priya A. K., Yogeshwaran V., Rajendran S., Hoang T. K. A., Soto-Moscoso M., Ghfar A. A., Bathula Ch. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach // Chemosphere. 2022. Vol. 286, № 3. Art. 131796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>
37. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // Biotechnol. Adv. 2009. Vol. 27, № 2. P. 195–226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
38. Воронина А. В., Чайкина Т. И., Никифоров А. Ф., Дриккер Б. Н., Вураско А. В., Фролова Е. И. Сорбенты на основе технической целлюлозы для очистки радиоактивно-загрязненных вод и реабилитации природных водоемов // Водное хозяйство России. 2013. № 5. С. 45–53.
39. Dremicheva E. S. Problems of pollution of water bodies with oil-containing wastewater of industrial enterprises and options for their solution // Chem. Safety Sci. 2021. Vol. 5, № 1. P. 66–77. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20003>
40. Долгополова О. Н., Худоёрова З. Д. Современные технологии очистки водоемов от нефтезагрязненных донных отложений с использованием геоконтейнеров // Разведка и охрана недр. 2020. № 6. С. 75–76.
41. Смоляков Б. С., Ермолаева Н. И., Романов Р. Е., Сагидуллин А. К. Отклик планктонных сообществ на ремедиацию водоема, загрязненного тяжелыми металлами: полевой эксперимент // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 2 (82). С. 104–113. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.104-113>
42. Патент RU 2437847 C1. Система биологической фильтрации искусственных и природных водоемов / В. В. Ионов, О. А. Ромина. Заявка: 2010134598/05, 19.08.2010, опубл. 27.12.2011.
43. Nghiem L. D., Schäfer A. I., Elimelech M. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modeling, and mechanisms // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38. P. 1888–1896. <https://doi.org/10.1021/es034952r>
44. Schäfer A. I., Akanyeti I., Semião A. J. C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 164. P. 100–117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006>
45. Derlon N., Koch N., Eugster B., Posch Th., Pernthaler J., Pronk W., Morgenroth E. Activity of metazoa governs biofilm structure formation and enhances permeate flux during Gravity-Driven Membrane (GDM) filtration // Water Res. 2013. Vol. 47, iss. 6. P. 2085–2095. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.033>
46. Tang X., Xie B., Chen R., Wang J., Huang K., Zhu X., Li G., Liang H. Gravity-driven membrane filtration treating manganese-contaminated surface water: Flux stabilization and removal performance // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 397. P. 125248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125248>



47. Derlon N., Mimoso J., Klein Th., Koetzsch S., Morgenroth E. Presence of biofilms on ultrafiltration membrane surfaces increases the quality of permeate produced during ultra-low pressure gravity-driven membrane filtration // *Water Res.* 2014. Vol. 60. P. 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.045>
48. Peter-Varbanets M., Hammes F., Vital M., Pronk W. Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration // *Water Res.* 2010. Vol. 44, № 12. P. 3607–3616. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.020>
49. Sofia A., Ng W. J., Ong S. L. Engineering design approaches for minimum fouling in submerged MBR // *Desalination.* 2004. Vol. 160, № 1. P. 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90018-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90018-5)
50. Guo X., Jiang Sh., Wang Y., Wang Y., Wang J., Huang T., Liang H., Tang X. Effects of pre-treatments on the filtration performance of ultra-low pressure gravity-driven membrane in treating the secondary effluent: Flux stabilization and removal improvement // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 303. Art. 122122. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122122>
51. Zhang X., Ma J., Zheng J., Dai R., Wang X., Wang Zh. Recent advances in nature-inspired antifouling membranes for water purification // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 432. Art. 134425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134425>
52. Kim L. H., Lee D., Oh J., Kim S., Chae S.-Ha, Youn D., Kim Y. Performance of a novel granular activated carbon and gravity-driven membrane hybrid process: Process development and removal of emerging contaminants // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. Vol. 168. P. 810–819. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.067>
53. Caldwell J., Taladriz-Blanco P., Lehner R., Lubskyy A., Diego Ortuso R., Rothen-Rutishauser B., Petri-Fink A. The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles // *Chemosphere.* 2022. Vol. 293. Art. 133514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133514>
54. Ansari A. A., Naeem M., Gill S. S., AlZuaibr F. M. Phytoremediation of contaminated waters: An eco-friendly technology based on aquatic macrophytes application // *The Egyptian J. Aquatic Res.* 2020. Vol. 46, № 4. P. 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.03.002>
55. Favas P. J. C., Pratas J., Rodrigues N., D'Souza R., Varun M., Paul M. S. Metal (loid) accumulation in aquatic plants of a mining area: Potential for water quality biomonitoring and biogeochemical prospecting // *Chemosphere.* 2018. Vol. 194. P. 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.139>
56. Vidal C. F., Oliveira J. A., da Silva A. A., Ribeiro C., Farnese F. D. S. Phytoremediation of arsenite-contaminated environments: Is *Pistia stratiotes* L. a useful tool? // *Ecological Indicators.* 2019. Vol. 104. P. 794–801. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.04.048>
57. Yadav K. K., Gupta N., Kumar A., Reece L. M., Singh N., Rezania S., Khan S. A. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects // *Ecological Eng.* 2018. Vol. 120. P. 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.05.039>
58. Agarwal P., Rani R. Strategic management of contaminated water bodies: Omics, genome-editing and other recent advances in phytoremediation // *Environ. Technol. Innovation.* 2022. Vol. 27. P. 102463. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102463>
59. Prasad M. N. Aquatic plants for phytotechnology // *Environmental Bioremediation Technologies* / eds. S. N. Singh, R. D. Tripathi. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007. P. 259–274. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_11
60. Koźmińska A., Wiszniewska A., Hanus-Fajerska E., Muszyńska E. Recent strategies of increasing metal tolerance and phytoremediation potential using genetic transformation of plants // *Plant Biotechnol. Rep.* 2018. Vol. 12. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11816-017-0467-2>
61. Carolin C. F., Kumar P. S., Saravanan A., Joshiba G. J., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, № 3. P. 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
62. Fasani E. Plants that hyperaccumulate heavy metals // *Plants and Heavy Metals* / ed. A. Furini. Dordrecht : Springer, Ser. SpringerBriefs in Molecular Science, 2012. P. 55–74. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7_3
63. Sarma H. Metal hyperaccumulation in plants: A review focusing on phytoremediation technology // *J. Environ. Sci. and Tech.* 2011. Vol. 4, № 2. P. 118–138.
64. Zhang T., Lu Q., Su C., Yang Y., Hu D., Xu Q. Mercury induced oxidative stress, DNA damage, and activation of antioxidative system and Hsp70 induction in duckweed (*Lemna minor*) // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. Vol. 143. P. 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.058>
65. Leao G. A., de Oliveira J. A., Felipe R. T. A., Farnese F. S., Gusman G. S. Anthocyanins, thiols, and antioxidant scavenging enzymes are involved in *Lemna gibba* tolerance to arsenic // *J. Plant Int.* 2014. Vol. 9. P. 143–151. <https://doi.org/10.1080/17429145.2013.784815>
66. Ekperusi A. O., Sikoki F. D., Nwachukwu E. O. Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective // *Chemosphere.* 2019. Vol. 223. P. 285–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>
67. Prasad M. N., Freitas H. M. Metal hyperaccumulation in plants: Biodiversity prospecting for phytoremediation technology // *Electron. J. Biotechnol.* 2003. Vol. 6, № 3. P. 285–321. <https://doi.org/10.2225/vol6-issue3-fulltext-6>
68. Upadhyay A. R., Tripathi B. D. Principle and process of biofiltration of Cd, Cr, Co, Ni & Pb from tropical opencast coalmine effluent // *Water, Air, and Soil Pollution.* 2007. Vol. 180. P. 213–223. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9264-1>



69. Mkandawire M., Dudel E. G. Are *Lemna* spp. effective phytoremediation agents // *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability*. 2007. Vol. 1, № 1. P. 56–71.
70. Sharma S., Singh B., Manchanda V. K. Phytoremediation: Role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2015. Vol. 22, № 2. P. 946–962. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3635-8>
71. Bhaskaran K., Nadaraja A.V., Tumbath S., Shah L. B., Puthiya Veetil P. G. Phytoremediation of perchlorate by free floating macrophytes // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 260. P. 901–906. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.008>
72. Liu N., Wu Z. Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on *Chara vulgaris* L. // *Environ. Sci. Pollution Res.* 2018. Vol. 25. P. 4934–4941. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0883-4>
73. Liu Y., Liu N., Zhou Y., Wang F., Zhang Y., Wu Z. Growth and physiological responses in *Myriophyllum spicatum* L. exposed to linear alkylbenzene sulfonate // *Environ. Toxicol. Chem.* 2019. Vol. 38, № 9. P. 2073–2081. <https://doi.org/10.1002/etc.4475>
74. Wu Z., Yu D., Li J., Wu G., Niu X. Growth and antioxidant response in *Hydrocharis dubis* (Bl.) Backer exposed to linear alkylbenzene sulfonate // *Ecotoxicology*. 2010. Vol. 19. P. 761–769. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0453-8>
75. Khataee A. R. Phytoremediation potential of duckweed (*Lemna minor* L.) in degradation of CI Acid Blue 92: Artificial neural network modeling // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2012. Vol. 80. P. 291–298.
76. Neag E., Malschi D., Măicăneanu A. Isotherm and kinetic modelling of Toluidine Blue (TB) removal from aqueous solution using *Lemna minor* // *Int. J. Phytorem.* 2018. Vol. 20, № 10. P. 1049–1054. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1460304>
77. Yaseen D. A., Scholz M. Comparison of experimental ponds for the treatment of dye wastewater under controlled and semi-natural conditions // *Environ. Sci. Pollution Res.* 2017. Vol. 24. P. 16031–16040. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9245-5>
78. Makarova A., Pishchaeva K., Chelnokov V., Matarsov A., Saprosheina A., Varbanov P. S. Evaluation of the effectiveness of the use of carbon fibres using salt of ethylenediaminetetraacetic acid for the purification of water bodies from heavy metals // *Cleaner Eng. Technol.* 2022. Vol. 10. Art. 100549. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100549>
79. Newcomb B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers // *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing*. 2016. Vol. 91. P. 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
80. Shalygina T. A., Voronina S. Yu., Voronchikhin V. D., Vlasov A. Yu., Ovchinnikov A. N., Grotskaya N. N. Data for determining the surface properties of carbon fiber in contact interaction with polymeric binders // *Data Brief.* 2021. Vol. 35. Art. 106847. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.106847>
81. Saleem M. H., Ali S., Kamran M., Iqbal N., Azeem M., Tariq Javed M., Ali Q., Zulqurnain Haider M., Irshad S., Rizwan M., Alkahtani S., M Abdel-Daim M. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) mitigates the toxic effect of excessive copper concentrations on growth, gaseous exchange and chloroplast ultrastructure of *Corchorus capsularis* L. and improves copper accumulation capabilities // *Plants*. 2020. Vol. 9, № 6. P. 756. <https://doi.org/10.3390/plants9060756>
82. Zakaria Z., Zulkafflee N. S., Mohd Redzuan N. A., Selamat J., Ismail M. R., Praveena S. M., Tóth G., Abdull Razis A. F. Understanding potential heavy metal contamination, absorption, translocation and accumulation in rice and human health risks // *Plants*. 2021. Vol. 10, № 6. P. 1070. <https://doi.org/10.3390/plants10061070>
83. Jia X. Q., Li S. Y., Miu H. J., Yang T., Rao K., Wu D. Y., Cui B. L., Ou J. L., Zhu Z. C. Carbon nanomaterials: A new sustainable solution to reduce the emerging environmental pollution of turbomachinery noise and vibration // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8. Art. 683. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00683>
84. Sinha R. K., Herat S., Tandon P. K. Phytoremediation: Role of plants in contaminated site management // *Environmental Bioremediation Technologies* / eds. S. N. Singh, R. D. Tripathi. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007. P. 315–330. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_14
85. Obinna I. B., Ebere E. C. Phytoremediation of polluted waterbodies with aquatic plants: Recent progress on heavy metal and organic pollutants // *Anal. Methods in Environ. Chem. J.* 2019. Vol. 2. P. 66–104. <https://doi.org/10.24200/amecj.v2.i03.66>
86. Tangahu B. V., Abdullah S. R. S., Basri H., Idris M., Anuar N., Mukhlisin M. A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation // *Int. J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 31. Art. 939161. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>
87. Erdei L. Phytoremediation as a program for decontamination of heavy metal polluted environment // *Acta Biologica Szegediensis*. 2005. Vol. 49, № 1-2. P. 75–76.
88. DalCorso G., Fasani E., Manara A., Visioli G., Furini A. Heavy metal pollutions: State of the art and innovation in phytoremediation // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20, № 14. P. 3412. <https://doi.org/10.3390/ijms20143412>
89. Bi R., Zhou C., Jia Y., Wang S., Li P., Reichwaldt E. S., Liu W. Giving waterbodies the treatment they need: A critical review of the application of constructed floating wetlands // *J. Environ Manage.* 2019. Vol. 238. P. 484–498. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.064>
90. Pavlidis G., Zotou I., Karasali H., Marousopoulou A., Bariamis G., Nalbantis I., Tsihrintzis V. A. Experiments on pilot-scale constructed floating wetlands efficiency in removing agrochemicals // *Toxics*. 2022. Vol. 10, № 12. Art. 790. <https://doi.org/10.3390/toxics10120790>



91. Stefani G., Tocchetto D., Salvato M., Borin M. Performance of a floating treatment wetland for in-stream water amelioration in NE Italy // *Hydrobiologia*. 2011. Vol. 674. P. 157–167. <https://doi.org/10.1007/s10750-011-0730-4>
92. Billore S., Prashant K., Sharma J. K. Restoration and conservation of stagnant water bodies by gravel-bed treatment wetlands and artificial floating reed beds in tropical India // *Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference* / eds. M. Sengupta, R. Dalwani. Jaipur, India, 2008. P. 981–987.
93. Jyoti D., Sinha R., Faggio C. Advances in biological methods for the sequestration of heavy metals from water bodies: A review // *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2022. Vol. 94. Art. 103927. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103927>
94. Cui E., Zhou Zh., Gao F., Chen H., Li J. Roles of substrates in removing antibiotics and antibiotic resistance genes in constructed wetlands: A review // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 859. Art. 160257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160257>
95. Arumugam N., Chelliapan S., Kamyab H., Thirugana S., Othman N., Nasri N. S. Treatment of wastewater using seaweed: A review // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. Vol. 15, № 12. Art. 2851. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122851>
96. Guzmán-Fierro V., Arriagada C., José Gallardo J., Campos V., Roeckel M. Challenges of aerobic granular sludge utilization: Fast start-up strategies and cationic pollutant removal // *Heliyon*. 2023. Vol. 9, № 2. Art. e13503. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13503>
97. Ahmed M., Zhou J., Ngo H., Guo W., Thomaidis N., Xu J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review // *J. Hazardous Materials*. 2017. Vol. 323, part A. P. 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
98. Бикташева Л. Р., Селивановская С. Ю., Мухтарова Р. А., Абдалджалил Х., Галицкая П. Ю. Некоторые характеристики микробного сообщества пластовых флюидов Ромашкинского месторождения // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2022. Т. 164, кн. 2. С. 263–278. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.2.263-278>
99. Zhang T., Zhang H. Microbial consortia are needed to degrade soil pollutants // *Microorganisms*. 2022. Vol. 10, № 2. Art. 261. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10020261>
100. Bilal M., Iqbal H. M. N. Persistence and impact of steroidal estrogens on the environment and their laccase-assisted removal // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 690. P. 447–459. <https://doi.org/10.3390/toxics10120790>
101. Bilal M., Iqbal H. M. N., Barceló D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 695. Art. 133896. <https://doi.org/10.3390/toxics10120790>
102. Zarta J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M. Developments in support materials for immobilization of oxidoreductases: A comprehensive review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 258. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.07.004>
103. Alneyadi A. H., Rauf M. A., Ashraf S. S. Oxidoreductases for the remediation of organic pollutants in water – a critical review // *Crit. Rev. Biotechnol.* 2018. Vol. 38. P. 971–988. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1423275>
104. Zarta J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M. Multifaceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review // *Biotechnol. Adv.* 2019. Vol. 37. Art. 107401. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>
105. Bilal M., Rasheed T., Iqbal H. M. N., Yan Y. Peroxidases-assisted removal of environmentally-related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 644. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.274>
106. Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., Nadal M., Ploeg M., Zee S., Ritsema C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management // *Int. Soil Water Conserv. Res.* 2015. Vol. 3. P. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
107. Morsi R., Bilal M., Iqbal H. M. N., Ashraf S. S. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 714. Art. 136572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136572>
108. Battistuzzi G., Bellei M., Bortolotti C. A., Sola M. Redox properties of heme peroxidases // *Arch. Biochem. Biophys.* 2010. Vol. 500. P. 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2010.03.002>
109. Chiong T., Lau S. Y., Lek Z. H., Koh B. Y., Danquah M. K. Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 2500–2509. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.030>
110. Babu D. S., Srivastava V., Nidheesh P. V., Kumar M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 696. Art. 133961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
111. Quiñones D. H., Álvarez P. M., Rey A., Beltrán F. J. Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study // *Separation and Purification Technol.* 2015. Vol. 149. P. 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>
112. Haag W. R., Yao C. C. D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants // *Environ. Sci. Technol.* 1992. Vol. 26, № 5. P. 1005–1013.



113. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review // *J. Environ Manage.* 2018. Vol. 219. P. 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
114. Ramírez-Malule H., Quiñones-Murillo D. H., Manotas-Duque D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis // *Emerging Contaminants.* 2020. Vol. 6. P. 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>
115. Coronado J. M., Fresno F., Hernández-Alonso M., Portela R. The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst // *Design of Advanced Photocatalytic Mater. for Energy and Environ. Applications. Green Energy and Technology.* London : Springer, 2013. P. 85–101.
116. Cassano A. E., Alfano O. M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors // *Catalysis today.* 2000. Vol. 58, № 2-3. P. 167–197.
117. Rey A., Quinones D. H., Álvarez P. M., Beltrán F. J., Plucinski P. K. Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2012. Vol. 111. P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.005>
118. Quiñones-Murillo D. H., Ariza-Reyes A. A., Ardila-Vélez L. J. Some kinetic and synergistic considerations on the oxidation of the azo compound Ponceau 4R by solar-mediated heterogeneous photocatalytic ozonation // *Desalination and Water Treatment.* 2019. Vol. 170. P. 61–74. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24711>
119. Canizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M. A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes // *J. Environ. Manag.* 2009. Vol. 90, № 1. P. 410–420. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.10.010>
120. Inchaurredo N. S., Font Clay J. Zeolite and oxide minerals: Natural catalytic materials for the ozonation of organic pollutants // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 7. Art. 2151. <https://doi.org/10.3390/molecules27072151>
121. Foka-Wembe E. N., Benghafour A., Dewez D., Azzouz A. Clay-catalyzed ozonation of organic pollutants in water and toxicity on *Lemna minor*: Effects of molecular structure and interactions // *Molecules.* 2022. Vol. 28, № 1. Art. 222. <https://doi.org/10.3390/molecules28010222>
122. Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – a review // *Chemosphere.* 2017. Vol. 174. P. 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
123. Ni Y., Zhou Ch., Xing M., Zhou Y. Oxidation of emerging organic contaminants by *in situ* H₂O₂ fenton system // *Green Energy and Environ.* 2024. Vol. 9, iss. 3. P. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.01.003>
124. Zhou Z., Liu X., Sun K., Lin C., Ma J., He M., Ouyang W. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 372. P. 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.213>
125. Shiyong Y., Ping W., Xin Y., Guang W.E., Zhang W., Liang S. H. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation // *J. Environ. Sci.* 2009. Vol. 21, № 9. P. 1175–1180. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62399-2](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62399-2)
126. Tan C., Gao N., Deng Y., An N., Deng J. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 203. P. 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.005>
127. Torres-Palma R. A., Serna-Galvis E. A. Sonolysis // *Advanced oxidation processes for waste water treatment: Emerging green chemical technology* / eds. S. A. Ameta, R. Ameta. Elsevier, Academic press, 2018. P. 177–213. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3>
128. Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Ventura F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment // *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
129. Suarez S., Lema J. M., Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. P. 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>
130. Adams C., Wang Y., Loftin K., Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes // *J. Environ. Eng.* 2002. Vol. 128. P. 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:3(253))
131. Zhou J., Jia Y., Liu H. Coagulation/flocculation-flotation harvest of *Microcystis aeruginosa* by cationic hydroxyethyl cellulose and *Agrobacterium mucopolysaccharides* // *Chemosphere.* 2023. Vol. 313. Art. 137503. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137503>
132. Peydayesh M., Suta T., Usuelli M., Handschin S., Canelli G., Bagnani M., Mezzenga R. Sustainable removal of microplastics and natural organic matter from water by coagulation-flocculation with protein amyloid fibrils // *Environ. Sci. Technol.* 2021. Vol. 55, № 13. P. 8848–8858. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01918>
133. Kaur I., Batra V., Kumar Reddy Bogireddy N., Torres Landa S. D., Agarwal V. Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots // *Food Chemistry.* 2023. Vol. 406. Art. 135029. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135029>

References

1. Kumar R., Qureshi M., Vishwakarma D. K., Al-Ansari N., Kuriqi A., Elbeltagi A., Saraswat A. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 2022, vol. 6, art. 100219. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2022.100219>
2. Li P., Wu J. Drinking water quality and public health. *Exposure and Health*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 73–79. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00299-8>



3. Lin L., Deng Z. Q., Gang D. D. Nonpoint source pollution. *Water Environ. Res.*, 2009, vol. 81, no. 10, pp. 1996–2018. <https://doi.org/10.2175/106143009X12445568400610>
4. Khan M. N., Mohammad F. Eutrophication: Challenges and solutions. *Eutrophication: Causes, Consequences and Control*, 2014, vol. 2, pp. 1–15. <https://doi.org/10.13140/2.1.3673.8884>
5. Weber R., Watson A., Forter M., Oliaei F. Persistent organic pollutants and landfills – a review of past experiences and future challenges. *Waste Manage. Res.*, 2011, vol. 29, no. 1, pp. 107–121. <https://doi.org/10.1177/0734242X10390730>
6. Kazlauskienė N., Svecevičius G., Marciulionienė D., Montvydiene D., Kesminas V., Staponkus R., Taujanskis E., Sluckaitė A. The effect of persistent pollutants on aquatic ecosystem: A complex study. *2012 IEEE/OES Baltic International Symposium (BALTIC)*. IEEE, 2012, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/BALTIC.2012.6249198>
7. Verla A.W., Verla E. N., Amaobi C. E., Enyoh C. E. Water pollution scenario at river Uramurukwa flowing through Owerri metropolis, Imo state, Nigeria. *Int. J. Advanced Sci. Res.*, 2018, vol. 3, no. 3, pp. 40–46.
8. Jadia C. D., Fulekar M. H. Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *African J. Biotechnol.*, 2009, vol. 8, no. 6, pp. 921–928.
9. Bouwman H. POPs in southern Africa. H. Fiedler, ed. *Persistent Org. Pollutants. The Hand book of Environmental Chemistry*, vol. 30. Berlin, Heidelberg, Springer, 2003, pp. 297–320. https://doi.org/10.1007/10751132_11
10. Ali S., Abbas Z., Rizwan M., Zaheer I. E., Yavas I., Ünay A., Abdel-Daim M. M., Bin-Jumah M., Hasanuzzaman M., Kalderis D. Application of floating aquatic plants in phytoremediation of heavy metals polluted water: A review. *Sustainability (Switzerland)*, 2020, vol. 12, no. 5, art. 1927. <https://doi.org/10.3390/su12051927>
11. Tchounwou P. B., Yedjou C. G., Patlolla A. K., Sutton D. J. Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 2012, vol. 101, pp. 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
12. Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. Ah., Ashraf S., Asghar H. N. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019, vol. 174, pp. 714–727. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
13. Kaledin A. P., Stepanova M. V. Bioaccumulation of trace elements in vegetables grown in various anthropogenic conditions. *Foods and Raw Materials*, 2023, vol. 11, no. 1, pp. 10–16. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-1-551>
14. Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordor B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.*, 2015, vol. 72, pp. 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
15. Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. *Environmental organic chemistry*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2016. 1024 p.
16. Petrie B., McAdam E. J., Lester J. N., Cartmell E. Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 497, pp. 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.003>
17. Hashmi Z., Jatoi A.S., Nadeem S., Anjum A., Imam S. M., Jangda H. Comparative analysis of conventional to biomass-derived adsorbent for wastewater treatment: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, vol. 14, pp. 45–76. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02443-y>
18. Chiang Y. C., Juang R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2017, vol. 71, pp. 214–234. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.014>
19. Marques S., Marcuzzo J., Baldan M., Mestre A., Carvalho A. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 321, pp. 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>
20. Rodriguez-Narvaez O. M., Peralta-Hernandez J. M., Goonetilleke A., Bandala E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 323, pp. 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
21. Xiang Y., Xu Z., Wei Y., Zhou Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J., Luo L., Zhou Z. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors. *J. Environ. Manag.*, 2019, vol. 237, pp. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.068>
22. Dutta S., Gupta B., Srivastava S. K., Gupta A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2021, vol. 2 (14), pp. 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
23. Kutergin A. S., Nedobukh T. A., Nikiforov A. F., Zenkova K. I., Tarasovskikh T. V. Sorption Extraction of Strontium Radionuclides from Surface Water by Natural Aluminum Silicate. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*, 2021, no. 4, pp. 118–134 (in Russian). <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2021-4-7>
24. Gupta R., Pathak D. D. Surface functionalization of mesoporous silica with maltodextrin for efficient adsorption of selective heavy metal ions from aqueous solution. *Colloids Surf. A: Physicochemical Eng. Aspects*, 2021, vol. 631, art. 127695. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127695>
25. San Miguel G., Lambert S. D., Graham N. J. D. A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.: Int. Res. in Process, Environ. and Clean Technology*, 2006, vol. 81, no. 10, pp. 1685–1696. <https://doi.org/10.1002/jctb.1600>



26. Awad A. M., Shaikh S. M., Jalab R., Gulied M. H., Nasser M. S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, vol. 228, art. 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
27. Es-sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Nkhili S., Elyoubi M. S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco). *Mater. Today: Proceedings*, 2021, vol. 45, no. 8, pp. 7290–7298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>
28. Chaukura N., Gwenzi W., Tavengwa N., Manyuchi M. M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. *Environ. Development*, 2016, vol. 19, pp. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002>
29. Sadeek S., Negm N., Hefni H., Abdel Wahab M. Metal adsorption by agricultural biosorbents: adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *Int. J. Boil. Macromol.*, 2015, vol. 81, pp. 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
30. Zeraatkar A. K., Ahmadzadeh H., Talebi A. F., Moheimani N. R., McHenry M. P. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *J. Environ. Manage.*, 2016, vol. 181, pp. 817–831. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.059>
31. Alekseeva O. V., Bagrovskaya N. A., Noskov A. V. The sorption activity of a cellulose–fullerene composite relative to heavy metal ions. *Prot. Met. and Physical Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 15–20. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010027>
32. Dremicheva E. S. Use of peat and wood sawdust for treatment of wastewater from heavy metal ions. *Bulletin of the Vostniia Scientific Center for Industrial and Environmental Safety*, 2021, no. 3, pp. 80–91 (in Russian). <https://doi.org/10.25558/VOSTNII.2021.74.78.009>
33. Gorgievski M., Božić D., Stanković V., Strbac N., Serbula S. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw. *Ecolog. Eng.*, 2013, vol. 58, pp. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.025>
34. Imamoglu M., Yıldız H., Altundag H., Turhan Y. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2015, vol. 36, no. 2, pp. 284–290. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.890109>
35. Jalali M., Aboulghazi F. Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 2013, vol. 15, pp. 548–555. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0096-3>
36. Priya A. K., Yogeshwaran V., Rajendran S., Hoang T. K. A., Soto-Moscoso M., Ghfar A. A., Bathula Ch. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. *Chemosphere*, 2022, vol. 286, no. 3, art. 131796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>
37. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.*, 2009, vol. 27, no. 2, pp. 195–226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
38. Voronina A. V., Chaikina T. I., Nikiforov A. F., Driker B. N., Vurasko A. V., Frolova Y. I. Sorbents based on commercial cellulose intended for radioactively contaminated waters and natural water bodies rehabilitation. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*, 2013, no. 5, pp. 45–53 (in Russian).
39. Dremicheva E. S. Problems of pollution of water bodies with oil-containing wastewater of industrial enterprises and options for their solution. *Chem. Safety Sci.*, 2021, vol. 5, no. 1, pp. 66–77. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20003>
40. Dolgoplova O. N., Hudoyarova Z. D. Modern technologies for cleaning water bodies from oil-contaminated bottom sediments using geocontainers. *Prospect and Protection of Mineral Resources*, 2020, no. 6, pp. 75–76. (in Russian).
41. Smolyakov B. S., Yermolaeva N. I., Romanov R. E., Sagidullin A. K. Response of plankton communities to the remediation of reservoirs contaminated with heavy metals: a field experiment. *Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2020, no. 2 (82), pp. 104–113 (in Russian). <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.104-113>
42. Patent RU 2437847 C1. *Biological filtration system of artificial and natural reservoirs*. Ionov V. V., Romina O. A. Application: 2010134598/05, 19.08.2010, publ. 27.12.2011 (in Russian).
43. Nghiem L. D., Schäfer A. I., Elimelech M. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modeling, and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, vol. 38, pp. 1888–1896. <https://doi.org/10.1021/es034952r>
44. Schäfer A. I., Akanyeti I., Semião A. J. C. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2011, vol. 164, pp. 100–117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006>
45. Derlon N., Koch N., Eugster B., Posch Th., Pernthaler J., Pronk W., Morgenroth E. Activity of metazoa governs biofilm structure formation and enhances permeate flux during Gravity-Driven Membrane (GDM) filtration. *Water Res.*, 2013, vol. 47, no. 6, pp. 2085–2095. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.033>
46. Tang X., Xie B., Chen R., Wang J., Huang K., Zhu X., Li G., Liang H. Gravity-driven membrane filtration treating manganese-contaminated surface water: Flux stabilization and removal performance. *Chem. Eng. J.*, 2020, vol. 397, art. 125248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125248>
47. Derlon N., Mimoso J., Klein Th., Koetzsch S., Morgenroth E. Presence of biofilms on ultrafiltration membrane surfaces increases the quality of permeate produced



- during ultra-low pressure gravity-driven membrane filtration. *Water Res.*, 2014, vol. 60, pp. 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.045>
48. Peter-Varbanets M., Hammes F., Vital M., Pronk W. Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration. *Water Res.*, 2010, vol. 44, no. 12, pp. 3607–3616. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.020>
49. Sofia A., Ng W. J., Ong S. L. Engineering design approaches for minimum fouling in submerged MBR. *Desalination*, 2004, vol. 160, no. 1, pp. 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90018-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90018-5)
50. Guo X., Jiang Sh., Wang Y., Wang Y., Wang J., Huang T., Liang H., Tang X. Effects of pre-treatments on the filtration performance of ultra-low pressure gravity-driven membrane in treating the secondary effluent: Flux stabilization and removal improvement. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, vol. 303, art. 122122. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122122>
51. Zhang X., Ma J., Zheng J., Dai R., Wang X., Wang Zh. Recent advances in nature-inspired antifouling membranes for water purification. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 432, art. 134425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134425>
52. Kim L.H., Lee D., Oh J., Kim S., Chae S.-Ha, Youn D., Kim Y. Performance of a novel granular activated carbon and gravity-driven membrane hybrid process: Process development and removal of emerging contaminants. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2022, vol. 168, pp. 810–819. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.067>
53. Caldwell J., Taladriz-Blanco P., Lehner R., Lubsky A., Diego Ortuso R., Rothen-Rutishauser B., Petri-Fink A. The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles. *Chemosphere*, 2022, vol. 293, art. 133514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133514>
54. Ansari A. A., Naeem M., Gill S. S., AlZuaibr F. M. Phytoremediation of contaminated waters: An eco-friendly technology based on aquatic macrophytes application. *The Egyptian J. Aquatic Res.*, 2020, vol. 46, no. 4, pp. 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.03.002>
55. Favas P. J. C., Pratas J., Rodrigues N., D'Souza R., Varun M., Paul M. S. Metal (loid) accumulation in aquatic plants of a mining area: Potential for water quality biomonitoring and biogeochemical prospecting. *Chemosphere*, 2018, vol. 194, pp. 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.139>
56. Vidal C. F., Oliveira J. A., da Silva A. A., Ribeiro C., Farnese F. D. S. Phytoremediation of arsenite-contaminated environments: Is *Pistia stratiotes* L. a useful tool? *Ecological Indicators*, 2019, vol. 104, pp. 794–801. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.04.048>
57. Yadav K. K., Gupta N., Kumar A., Reecce L. M., Singh N., Rezanian S., Khan S. A. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects. *Ecological Eng.*, 2018, vol. 120, pp. 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.05.039>
58. Agarwal P., Rani R. Strategic management of contaminated water bodies: Omics, genome-editing and other recent advances in phytoremediation. *Environ. Technol. Innovation*, 2022, vol. 27, art. 102463. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102463>
59. Prasad M. N. Aquatic plants for phytotechnology. In: Singh S. N., Tripathi R. D., eds. *Environmental Bioremediation Technologies*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2007, pp. 259–274. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_11
60. Koźmińska A., Wiszniewska A., Hanus-Fajerska E., Muszyńska E. Recent strategies of increasing metal tolerance and phytoremediation potential using genetic transformation of plants. *Plant Biotechnol. Rep.*, 2018, vol. 12, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11816-017-0467-2>
61. Carolin C. F., Kumar P. S., Saravanan A., Joshiba G. J., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
62. Fasani E. Plants that hyperaccumulate heavy metals. In: Furini A., ed. *Plants and Heavy Metals*. Dordrecht, Springer, Ser. SpringerBriefs in Molecular Science, 2012, pp. 55–74. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7_3
63. Sarma H. Metal hyperaccumulation in plants: A review focusing on phytoremediation technology. *J. Environ. Sci. and Tech.*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 118–138.
64. Zhang T., Lu Q., Su C., Yang Y., Hu D., Xu Q. Mercury induced oxidative stress, DNA damage, and activation of antioxidative system and Hsp70 induction in duckweed (*Lemna minor*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2017, vol. 143, pp. 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.058>
65. Leao G. A., de Oliveira J.A., Felipe R. T. A., Farnese F. S., Gusman G. S. Anthocyanins, thiols, and antioxidant scavenging enzymes are involved in *Lemna gibba* tolerance to arsenic. *J. Plant Int.*, 2014, vol. 9, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1080/17429145.2013.784815>
66. Ekperusi A. O., Sikoki F. D., Nwachukwu E. O. Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective. *Chemosphere*, 2019, vol. 223, pp. 285–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>
67. Prasad M. N., Freitas H. M. Metal hyperaccumulation in plants: Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electron. J. Biotechnol.*, 2003, vol. 6, no. 3, pp. 285–321. <https://doi.org/10.2225/vol6-issue3-fulltext-6>
68. Upadhyay A. R., Tripathi B. D. Principle and process of biofiltration of Cd, Cr, Co, Ni & Pb from tropical opencast coalmine effluent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, vol. 180, pp. 213–223. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9264-1>
69. Mkandawire M., Dudel E. G. Are *Lemna* spp. effective phytoremediation agents. *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability*, 2007, vol. 1, no. 1, pp. 56–71.



70. Sharma S., Singh B., Manchanda V. K. Phytoremediation: Role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 946–962. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3635-8>
71. Bhaskaran K., Nadaraja A. V., Tumbath S., Shah L. B., Puthiya Veetil P. G. Phytoremediation of perchlorate by free floating macrophytes. *J. Hazard. Mater.*, 2013, vol. 260, pp. 901–906. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.008>
72. Liu N., Wu Z. Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on *Chara vulgaris* L. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2018, vol. 25, pp. 4934–4941. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0883-4>
73. Liu Y., Liu N., Zhou Y., Wang F., Zhang Y., Wu Z. Growth and physiological responses in *Myriophyllum spicatum* L. exposed to linear alkylbenzene sulfonate. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2019, vol. 38, no. 9, pp. 2073–2081. <https://doi.org/10.1002/etc.4475>
74. Wu Z., Yu D., Li J., Wu G., Niu X. Growth and antioxidant response in *Hydrocharis dubis* (Bl.) Backer exposed to linear alkylbenzene sulfonate. *Ecotoxicology*, 2010, vol. 19, pp. 761–769. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0453-8>
75. Khataee A. R. Phytoremediation potential of duckweed (*Lemna minor* L.) in degradation of CI Acid Blue 92: Artificial neural network modeling. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2012, vol. 80, pp. 291–298.
76. Neag E., Malschi D., Măicăneanu A. Isotherm and kinetic modelling of Toluidine Blue (TB) removal from aqueous solution using *Lemna minor*. *Int. J. Phytorem.*, 2018, vol. 20, no. 10, pp. 1049–1054. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1460304>
77. Yaseen D. A., Scholz M. Comparison of experimental ponds for the treatment of dye wastewater under controlled and semi-natural conditions. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2017, vol. 24, pp. 16031–16040. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9245-5>
78. Makarova A., Pishchaeva K., Chelnokov V., Matasov A., Saproschina A., Varbanov P. S. Evaluation of the effectiveness of the use of carbon fibres using salt of ethylenediaminetetraacetic acid for the purification of water bodies from heavy metals. *Cleaner Eng. Technol.*, 2022, vol. 10, art. 100549. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100549>
79. Newcomb B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing*, 2016, vol. 91, pp. 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
80. Shalygina T. A., Voronina S. Yu., Voronchikhin V. D., Vlasov A. Yu., Ovchinnikov A. N., Grotskaya N. N. Data for determining the surface properties of carbon fiber in contact interaction with polymeric binders. *Data Brief.*, 2021, vol. 35, art. 106847. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.106847>
81. Saleem M. H., Ali S., Kamran M., Iqbal N., Azeem M., Tariq Javed M., Ali Q., Zulqurnain Haider M., Irshad S., Rizwan M., Alkahtani S., Abdel-Daim M. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) mitigates the toxic effect of excessive copper concentrations on growth, gaseous exchange and chloroplast ultrastructure of *Corchorus capsularis* L. and improves copper accumulation capabilities. *Plants*, 2020, vol. 9, no. 6, pp. 756. <https://doi.org/10.3390/plants9060756>
82. Zakaria Z., Zulkafflee N. S., Mohd Redzuan N. A., Selamat J., Ismail M. R., Praveena S. M., Tóth G., Abdull Razis A. F. Understanding potential heavy metal contamination, absorption, translocation and accumulation in rice and human health risks. *Plants*, 2021, vol. 10, no. 6, pp. 1070. <https://doi.org/10.3390/plants10061070>
83. Jia X. Q., Li S. Y., Miu H. J., Yang T., Rao K., Wu D. Y., Cui B. L., Ou J. L., Zhu Z. C. Carbon nanomaterials: A new sustainable solution to reduce the emerging environmental pollution of turbomachinery noise and vibration. *Front. Chem.*, 2020, vol. 8, art. 683. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00683>
84. Sinha R. K., Herat S., Tandon P. K. Phytoremediation: Role of plants in contaminated site management. In: Singh S. N., Tripathi R. D., eds. *Environmental Bioremediation Technologies*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2007, pp. 315–330. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_14
85. Obinna I. B., Ebere E. C. Phytoremediation of polluted waterbodies with aquatic plants: Recent progress on heavy metal and organic pollutants. *Anal. Methods in Environ. Chem. J.*, 2019, vol. 2, pp. 66–104. <https://doi.org/10.24200/amecj.v2.i03.66>
86. Tangahu B. V., Abdullah S. R. S., Basri H., Idris M., Anuar N., Mukhlisin M. A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *Int. J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 31, art. 939161. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>
87. Erdei L. Phytoremediation as a program for decontamination of heavy metal polluted environment. *Acta Biologica Szegediensis*, 2005, vol. 49, no. 1-2, pp. 75–76.
88. DalCorso G., Fasani E., Manara A., Visioli G., Furini A. Heavy metal pollutions: State of the art and innovation in phytoremediation. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, no. 14, art. 3412. <https://doi.org/10.3390/ijms20143412>
89. Bi R., Zhou C., Jia Y., Wang S., Li P., Reichwaldt E. S., Liu W. Giving waterbodies the treatment they need: A critical review of the application of constructed floating wetlands. *J. Environ Manage.*, 2019, vol. 238, pp. 484–498. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.064>
90. Pavlidis G., Zotou I., Karasali H., Marousopoulou A., Bariamis G., Nalbantis I., Tsihrintzis V. A. Experiments on pilot-scale constructed floating wetlands efficiency in removing agrochemicals. *Toxics*, 2022, vol. 10, no. 12, art. 790. <https://doi.org/10.3390/toxics10120790>
91. Stefani G., Tocchetto D., Salvato M., Borin M. Performance of a floating treatment wetland for in-stream water amelioration in NE Italy. *Hydrobiologia*, 2011, vol. 674, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1007/s10750-011-0730-4>



92. Billore S., Prashant K., Sharma J. K. Restoration and conservation of stagnant water bodies by gravel-bed treatment wetlands and artificial floating reed beds in tropical India. In: Sengupta M., Dalwani R., eds. *Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference*. Jaipur, India, 2008, pp. 981–987.
93. Jyoti D., Sinha R., Faggio C. Advances in biological methods for the sequestration of heavy metals from water bodies: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2022, vol. 94, art. 103927. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103927>
94. Cui E., Zhou Zh., Gao F., Chen H., Li J. Roles of substrates in removing antibiotics and antibiotic resistance genes in constructed wetlands: A review. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol. 859, art. 160257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160257>
95. Arumugam N., Chelliapan S., Kamyab H., Thirugnana S., Othman N., Nasri N.S. Treatment of wastewater using seaweed: A review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2018, vol. 15, no. 12, art. 2851. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122851>
96. Guzmán-Fierro V., Arriagada C., José Gallardo J., Campos V., Roeckel M. Challenges of aerobic granular sludge utilization: Fast start-up strategies and cationic pollutant removal. *Heliyon*, 2023, vol. 9, no. 2, art. e13503. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13503>
97. Ahmed M., Zhou J., Ngo H., Guo W., Thomaidis N., Xu J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J. Hazardous Materials*, 2017, vol. 323, part A, pp. 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
98. Biktasheva L. R., Selivanovskaya S. Y., Mukhtarova R. A., Abdaljalil H., Galitskaya P. Y. Some characteristics of the microbial community of reservoir fluids of the Romashkinskoe field. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 2, pp. 263–278 (in Russian). <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.2.263-278>
99. Zhang T., Zhang H. Microbial consortia are needed to degrade soil pollutants. *Microorganisms*, 2022, vol. 10, no. 2, pp. 261. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10020261>
100. Bilal M., Iqbal H. M. N. Persistence and impact of steroidal estrogens on the environment and their laccase-assisted removal. *Sci. Total Environ.*, 2019, vol. 690, pp. 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.025>
101. Bilal M., Iqbal H. M. N., Barceló D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. *Sci. Total Environ.*, 2019, vol. 695, art. 133896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133896>
102. Zdartá J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M. Developments in support materials for immobilization of oxidoreductases: A comprehensive review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2018, vol. 258, pp. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.07.004>
103. Alneyadi A. H., Rauf M. A., Ashraf S. S. Oxidoreductases for the remediation of organic pollutants in water: a critical review. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2018, vol. 38, pp. 971–988. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1423275>
104. Zdartá J., Meyer A. S., Jesionowski T., Pinelo M. Multifaceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. *Biotechnol. Adv.*, 2019, vol. 37, art. 107401. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>
105. Bilal M., Rasheed T., Iqbal H. M. N., Yan Y. Peroxidases-assisted removal of environmentally-related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes. *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 644, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.274>
106. Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., Nadal M., Ploeg M., Zee S., Ritsema C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.*, 2015, vol. 3, pp. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
107. Morsi R., Bilal M., Iqbal H. M. N., Ashraf S. S. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 714, art. 136572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136572>
108. Battistuzzi G., Bellei M., Bortolotti C. A., Sola M. Redox properties of heme peroxidases. *Arch. Biochem. Biophys.*, 2010, vol. 500, pp. 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2010.03.002>
109. Chiong T., Lau S. Y., Lek Z. H., Koh B. Y., Danquah M. K. Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 2500–2509. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.030>
110. Babu D. S., Srivastava V., Nidheesh P. V., Kumar M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.*, 2019, vol. 696, art. 133961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
111. Quiñones D. H., Álvarez P. M., Rey A., Beltrán F. J. Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. *Separation and Purification Technol.*, 2015, vol. 149, pp. 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>
112. Haag W. R., Yao C. C. D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, vol. 26, no. 5, pp. 1005–1013.
113. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals



- cals from water: A review. *J. Environ Manage.*, 2018, vol. 219, pp. 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
114. Ramírez-Malule H., Quiñones-Murillo D. H., Manotas-Duque D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants.*, 2020, vol. 6, pp. 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>
115. Coronado J. M., Fresno F., Hernández-Alonso M., Portela R. The Keys of Success: TiO_2 as a Benchmark Photocatalyst. *Design of Advanced Photocatalytic Mater. for Energy and Environ. Applications. Green Energy and Technology*. London, Springer, 2013, pp. 85–101.
116. Cassano A. E., Alfano O. M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*, 2000, vol. 58, no. 2-3, pp. 167–197.
117. Rey A., Quinones D. H., Álvarez P. M., Beltrán F. J., Plucinski P. K. Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, vol. 111, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.005>
118. Quiñones-Murillo D. H., Ariza-Reyes A. A., Ardila-Vélez L. J. Some kinetic and synergistic considerations on the oxidation of the azo compound Ponceau 4R by solar-mediated heterogeneous photocatalytic ozonation. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 170, pp. 61–74. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24711>
119. Canizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M. A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J. Environ. Manag.*, 2009, vol. 90, no. 1, pp. 410–420. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.10.010>
120. Inchaurredo N. S., Font Clay J. Zeolite and oxide minerals: Natural catalytic materials for the ozonation of organic pollutants. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 7, pp. 2151. <https://doi.org/10.3390/molecules27072151>
121. Foka-Wembe E. N., Benghafour A., Dewez D., Azzouz A. Clay-catalyzed ozonation of organic pollutants in water and toxicity on *Lemna minor*: Effects of molecular structure and interactions. *Molecules*, 2022, vol. 28, no. 1, pp. 222. <https://doi.org/10.3390/molecules28010222>
122. Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – a review. *Chemosphere*, 2017, vol. 174, pp. 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
123. Ni Y., Zhou Ch., Xing M., Zhou Y. Oxidation of emerging organic contaminants by *in situ* H_2O_2 fenton system. *Green Energy and Environ.*, 2024, vol. 9, iss. 3, pp. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.01.003>
124. Zhou Z., Liu X., Sun K., Lin C., Ma J., He M., Ouyang W. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, pp. 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.213>
125. Shiyong Y., Ping W., Xin Y., Guang W. E., Zhang W., Liang S. H. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. Environ. Sci.*, 2009, vol. 21, no. 9, pp. 1175–1180. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62399-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62399-2)
126. Tan C., Gao N., Deng Y., An N., Deng J. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 203, pp. 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.005>
127. Torres-Palma R. A., Serna-Galvis E. A. Sonolysis. In: Ameta S. A., Ameta R., eds. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier, Academic press, 2018, pp. 177–213. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3>
128. Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Ventura F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.*, 2011, vol. 45, pp. 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
129. Suarez S., Lema J. M., Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresour. Technol.*, 2009, vol. 100, pp. 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>
130. Adams C., Wang Y., Loftin K., Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 2002, vol. 128, pp. 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:3(253))
131. Zhou J., Jia Y., Liu H. Coagulation/flocculation–flotation harvest of *Microcystis aeruginosa* by cationic hydroxyethyl cellulose and *Agrobacterium mucopolysaccharides*. *Chemosphere*, 2023, vol. 313, art. 137503. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137503>
132. Peydayesh M., Suta T., Usuelli M., Handschin S., Canelli G., Bagnani M., Mezzenga R. Sustainable removal of microplastics and natural organic matter from water by coagulation-flocculation with protein amyloid fibrils. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, vol. 55, no. 13, pp. 8848–8858. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01918>
133. Kaur I., Batra V., Kumar Reddy Bogireddy N., Torres Landa S. D., Agarwal V. Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots. *Food Chemistry*, 2023, vol. 406, art. 135029. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135029>

Поступила в редакцию 16.08.2024; одобрена после рецензирования 14.02.2025;
принята к публикации 02.04.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 16.08.2024; approved after reviewing 14.02.2025;
accepted for publication 02.04.2025; published 30.06.2025

PERSONALIA

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 235–240

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 235–240

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-235-240>

EDN: XPIKHP

Персоналии

УДК 929 (1+3+9)

Памяти Владимира Владимировича Игнатова. К 90-летию со дня рождения

С. А. Коннова^{1,2}✉, Ю. П. Федоненко^{1,2}

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ «Саратовский научный центр Российской академии наук» (ИБФРМ РАН), Россия, 410049, г. Саратов, пр. Энтузиастов, д. 13

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор, ¹заведующий кафедрой биохимии и биофизики, ²ведущий научный сотрудник, konnovasa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9607-8173>

Федоненко Юлия Петровна, кандидат биологических наук, доцент, ¹доцент кафедры биохимии и биофизики, ²заведующий лабораторией биохимии, fedonenko_yu@ibppm.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0255-8190>

Аннотация. 13 февраля 2025 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Заслуженного деятеля науки РФ, доктора биологических наук, профессора В. В. Игнатова (1935–2018 гг.) – известного ученого, внесшего существенный вклад в развитие бактериохимии, в исследование молекулярных механизмов резистентности золотистого стафилококка к антибиотикам, а также в создание научной школы по изучению молекулярных механизмов формирования растительно-бактериального ассоциативного симбиоза хлебных и кормовых злаков с ризосферными бактериями, результаты исследований которой имеют мировую известность. В. В. Игнатов воссоздал в университете в 1977 г. кафедру биохимии и биофизики, и преподавал на кафедре с 1967 по 2016 г. В 1980 г. по инициативе Академии наук СССР участвовал в создании Саратовского научного центра АН СССР, организовал и около 30 лет руководил Институтом биохимии и физиологии растений и микроорганизмов АН СССР (ныне ИБФРМ РАН). В. В. Игнатов являлся автором более 400 публикаций, под его руководством были защищены 50 диссертаций, 10 из которых – докторские.

Ключевые слова: Игнатов В. В., 90-летие, Саратовский государственный университет, Институт биохимии и физиологии растений микроорганизмов РАН

Для цитирования: Коннова С. А., Федоненко Ю. П. Памяти Владимира Владимировича Игнатова. К 90-летию со дня рождения // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 235–240. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-235-240>, EDN: XPIKHP

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

Article

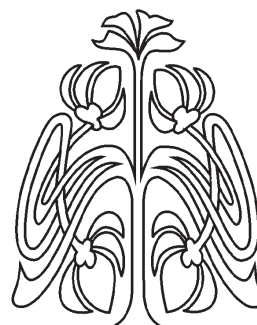
In Memory of Vladimir Vladimirovich Ignatov. On his 90th anniversary

S. A. Konnova^{1,2}✉, Yu. P. Fedonenko^{1,2}

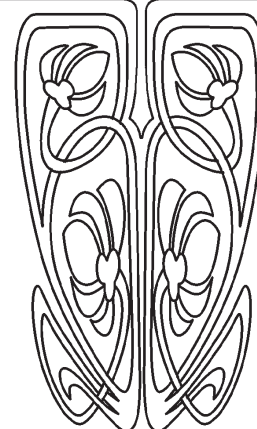
¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

© Коннова С. А., Федоненко Ю. П., 2025



ПРИЛОЖЕНИЕ





Svetlana A. Konnova, konnovasa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9607-8173>

Yulia P. Fedonenko, fedonenko_yu@ibppm.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0255-8190>

Abstract. February 13, 2025 marks the 90th anniversary of the birth of Honored Scientist of the Russian Federation, Doctor of Biological Sciences, Professor Vladimir V. Ignatov (1935–2018) – a famous scientist who made a significant contribution to the development of bacteriochemistry, to the study of the molecular mechanisms of *Staphylococcus aureus* resistance to antibiotics, as well as to the creation of a scientific school for the study of the molecular mechanisms of the formation of plant-bacterial associative symbiosis of cereals with rhizosphere bacteria, the research results of which are world famous. Vladimir V. Ignatov recreated the Department of Biochemistry and Biophysics at the university in 1977, and taught at the department from 1967 to 2016. In 1980, on the initiative of the Academy of Sciences of the USSR, he participated in the creation of the Saratov Scientific Center, organized and headed the Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of the Academy of Sciences of the USSR (now the IBPPM RAS) for about 30 years. Vladimir V. Ignatov was the author of more than 400 publications; 50 dissertations were defended under his supervision, 10 of which were doctoral.

Keywords: Vladimir V. Ignatov, 90th anniversary, Saratov State University, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of the Russian Academy of Sciences

For citation: Konnova S. A., Fedonenko Yu. P. In Memory of Vladimir Vladimirovich Ignatov. On his 90th anniversary. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 235–240 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-235-240>, EDN: XPIKHP

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

В истории одного из старейших университетов нашей страны – Саратовского Николаевского университета (ныне Саратовский национально-исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, СГУ), много событий, которыми он может по праву гордиться! И среди них тот факт, что в течение своего 115-летнего существования он стал источником кадров и основой для создания разных учебных и научных учреждений как города, так и Поволжского региона. И в разное время среди ученых университета находились талантливые подвижники, готовые взять на себя великий труд созидания новых научных коллективов, лабораторий, не страшась ответственности за выбор новых научных направлений, за судьбы молодых ученых, готовых следовать за ними как за лидерами и потратить на реализацию их идей самое дорогое – время жизни!

Среди таких ученых-организаторов по праву можно назвать доктора биологических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки Российской Федерации Владимира Владимировича Игнатова, памятную дату которого – 90 лет со дня рождения – отметили 13 февраля 2025 г. его ученики, последователи и коллеги.

Судьба Владимира Владимировича Игнатова, его научная деятельность неотделимы от СГУ имени Н. Г. Чернышевского, Саратовского научного центра Российской Академии наук, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (ИБФРМ РАН), учебно-научного центра физико-химической биологии при СГУ и ИБФРМ РАН. Яркий талант ученого, преподавателя, организатора Владимира Влади-



мировича позволил ему вписать ряд значимых событий в историю развития физико-химической биологии в Саратове.

Истоки формирования личности любого человека следует искать в детстве. Детство Владимира Владимировича пришлось на непростые предвоенные и голодные военные годы. Но вспоминая об этом времени, он отмечал, что одним из ярких впечатлений стало посещение вместе с мамой Людмилой Алексеевной (химиком по специальности) Саратовского университета и встреча в химическом корпусе университета с членом-корреспондентом АН СССР профессором Владимиром Васильевичем



Челинцевым. Владимир Владимирович с удовольствием делился воспоминаниями об этом событии со своими учениками и студентами. Развлечений для детей в то время было мало, но в доме была большая библиотека, и книги стали друзьями и истинным увлечением Владимира Владимировича на всю жизнь. Большая часть специальной научной литературы из этого собрания была передана им впоследствии в библиотечный фонд ИБФРМ РАН.

Аттестат зрелости юный Володя Игнатов получил из рук директора 18-й средней школы г. Саратова (что на перекрестке улиц В. Г. Рахова и Н. И. Вавилова), которая теперь носит имя его одноклассника – народного артиста СССР Олега Павловича Табакова.

Затем вдохновленный мечтой вступить в единоборство с самыми опасными заболеваниями Владимир Игнатов поступил в Саратовский медицинский институт и с первых лет обучения много времени уделял занятиям в научном кружке при кафедрах гистологии и биохимии. Он выполнил исследование, с которым принял участие во «Всесоюзном конкурсе научных работ студентов» и занял первое место. Благодаря этому на него обратил внимание специалист в области бактериохимии, дважды лауреат Государственной премии, профессор Николай Николаевич Ивановский – заведующий кафедрой биохимии мединститута, который и пригласил перспективного студента Игнатова в аспирантуру в 1960 г. Сотрудники кафедры биохимии в те годы преподавали этот предмет и студентам биологического факультета СГУ, так как кафедра была передана мединституту при выделении его из состава университета в 1931 г. По окончании аспирантуры в 1964 г. Владимир Владимирович Игнатов успешно защитил кандидатскую диссертацию и еще три года проработал ассистентом кафедры в мединституте.

Надо сказать, что в начале 50–70-х гг. прошлого столетия в области физико-химической биологии в мире были совершены открытия, которые позволили современникам назвать XX век – веком биологии. Одним из интенсивно развивающихся направлений были исследования нуклеиновых кислот. Для расширения научного кругозора в этой тематике в 1964 г. В. В. Игнатов прошел стажировку на кафедре биохимии растений Московского государственного университета под руководством академика А. Н. Белозерского, где освоил методы работы

с нуклеиновыми кислотами микроорганизмов и высших грибов. По результатам стажировки В. В. Игнатовым был подготовлен для студентов курс лекций по биохимии нуклеиновых кислот.

По приглашению руководства университета молодой кандидат наук В. В. Игнатов в 1966 г. приступил к работе на кафедре физиологии растений и микробиологии биологического факультета СГУ в должности доцента, а уже через год он возглавил факультет в качестве декана до 1969 г. Следует отметить, что ученый совет с появлением в штате специалиста в области физико-химической биологии, желая идти в ногу со временем, принял решение о создании на биологическом факультете лаборатории биохимии и биофизики в 1967 г., и возложил руководство этой лабораторией на молодого доцента В. В. Игнатова. Несмотря на вечную нехватку учебных аудиторий, на факультете были выделены лабораторные комнаты, с оснащением которых мебелью и оборудованием помогли кафедры биологического, химического и физического факультетов [1].

Коллектив вновь образованной научной лаборатории был собран из молодых ученых, вчерашних аспирантов и выпускников биологического и физического факультетов. Здесь Владимир Владимирович впервые реализовал свою мечту о привлечении к совместной научной работе ученых разных естественно-научных специальностей, так как считал, что такой подход решения проблем «на стыке наук» дает большие перспективы для достижения значимых результатов.

Молодые сотрудники были отправлены на стажировки в ведущие московские вузы, чтобы разработать новые практикумы по биохимии и биофизике, так как лаборатория брала на себя преподавание этих предметов на факультете. Тут проявился талант Владимира Владимировича в умении выбирать людей, создавать высокопрофессиональный коллектив, который был нацелен на активную работу. Практически все сотрудники лаборатории стали впоследствии кандидатами и докторами наук, многие всю трудовую жизнь отдали факультету: среди первых были кандидаты биологических наук доценты Г. В. Мельников, С. К. Ступникова, С. Ю. Балакирева, кандидат физико-математических наук, а позднее доктор биологических наук профессор В. И. Панасенко.

Организованная лаборатория под руководством В. В. Игнатова включилась в иссле-



дования золотистого стафилококка – микроорганизма, вызывающего гнойные инфекции, особенно опасные для новорожденных, а также пищевые отравления человека и животных. Основной проблемой стафилококковой инфекции являлась длительная персистенция в организме, сопровождающаяся развитием резистентности к антибиотикам. На выявление молекулярных основ формирования лекарственной устойчивости, химического состава компонентов клеточной стенки, а также биофизических свойств мембран стафилококков были направлены исследования саратовских ученых. Полученные результаты исследования золотистого стафилококка легли в основу докторской диссертации В. В. Игнатова, которую он блестяще защитил в 1976 г. в возрасте 41 года. Уже в следующем году возглавляемая Игнатовым лаборатория была преобразована в кафедру биохимии и биофизики, которой он руководил вплоть до 1986 г. В 1978 г. Владимиру Владимировичу было присвоено звание профессора.

Следует отметить, что в лаборатории, а позже на кафедре реализовывались также прикладные исследования в сотрудничестве с промышленными предприятиями города. Научной группой под руководством В. В. Игнатова выполнялась отработка применения принципа СВЧ-нагрева в отечественных электронных СВЧ-печах и специальных устройствах. По итогам этих работ коллектива лаборатории в 1978 г. вышла в свет монография «Влияние электромагнитных полей СВЧ-диапазона на бактериальную клетку».

После получения статуса кафедры коллектив под руководством В. В. Игнатова пополнялся кандидатами наук, росли научные амбиции, требовался более высокий уровень проведения исследований, и постепенно коллективу стало тесно в рамках кафедры.

В 1980 г. В. В. Игнатов вошел в состав организаторов Саратовского научного центра Академии наук СССР, который включал три института, один из которых биологического профиля – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов АН СССР (ныне Российской академии наук, ИБФРМ РАН) был создан при непосредственном участии сотрудников кафедры биохимии и биофизики, биологического и других факультетов университета. Историю организации научного центра, а также вклад разных людей в процесс

создания и становления научной тематики ИБФРМ РАН В. В. Игнатов изложил в своих воспоминаниях [2].

На протяжении последующих почти 30 лет В. В. Игнатов возглавлял институт и руководил самой многочисленной из его лабораторий – лабораторией биохимии. При этом его энергия не позволила оставить без внимания кафедру, и он много помогал сотрудникам и аспирантам в организации научных исследований.

По его инициативе и решению в 1987 г. в институте начал функционировать филиал кафедры биохимии и биофизики, а в 1998 г. был организован Учебно-научный центр физико-химической биологии при СГУ и ИБФРМ РАН [3], в который вместе с кафедрой биохимии и биофизики вошли базовые кафедры с химического и физического факультетов. Центр стал основой для реализации на практике связи университетской и академической науки и предоставил возможность многим поколениям студентов и аспирантов биологов, химиков, физиков участвовать в решении актуальных задач на современном научном уровне.

Особое внимание на протяжении всех лет работы в университете и в институте Владимир Владимирович уделял работе с молодежью. Он всегда отмечал, что активность молодых ученых требует неустанной поддержки старших коллег, что ученики должны превосходить своих учителей. Ему удалось создать научную школу, деятельность которой была неоднократно поддержана грантами Президента РФ.

В. В. Игнатов более 20 лет (1960–1980 гг.) вместе со своими учениками занимался исследованием стафилококка и хорошо известен широкому кругу специалистов-бактериохимиков в нашей стране и за рубежом своими работами в этой области. По результатам этих исследований были подготовлены и успешно защищены сотрудниками и аспирантами кафедры 12 кандидатских диссертаций.

С 1980 г. с переходом из СГУ на должность директора ИБФРМ РАН В. В. Игнатов сфокусировал научные интересы коллектива на исследовании молекулярных аспектов взаимодействия ризосферных микроорганизмов с дикими и культурными злаками. Сформированное научное направление и активная работа, в том числе в рамках совместных исследований с российскими и зарубежными партнерами, позволили существенно расширить представления о молекулярных и клеточных механизмах



формирования дистанционного, контактного и трофического ассоциативного симбиоза, создать известную в стране и мире научную школу специалистов в этой области [4]. Важным этапом развития тематики Института стало создание коллекции почвенных и ризосферных микроорганизмов, пополняющейся по сей день новыми культурами, изучение биотехнологического потенциала которых, в сравнении с типовыми штаммами, позволяет развивать как фундаментальные, так и прикладные аспекты исследований для создания современных экологически безопасных агробиотехнологий.

Постепенно отдельные направления работ по изучению модельных бактерий ассоциативного симбиоза – азоспирилл – получили развитие и достигли результатов мирового уровня. Среди этих исследований: индукция экссудатами растений хемотаксиса микроорганизмов, молекулярные механизмы контактных углевод-белковых взаимодействий, структурные исследования мембранных и внеклеточных полимеров белковой и углеводной природы азоспирилл. Важную роль в развитии тематики института и высокую публикационную активность получили работы по характеристике электрофизических свойств бактерий и создание биосенсоров на основе наноразмерных структур. Существенно расширился спектр микробных и растительных объектов исследования, включая высшие культивируемые грибы. Востребованность научных трудов сотрудников института подтверждается финансовой поддержкой различными российскими и международными фондами. Результаты научной деятельности В. В. Игнатова отражены более чем в 400 отечественных и зарубежных публикациях, многих патентах и авторских свидетельствах, четырех монографиях.

В. В. Игнатов всегда отмечал важность общения в рамках различного уровня научных симпозиумов и конференций, а также необходимость их проведения на базе ИБФРМ. Из 35 научных конференций, которые были организованы на базе института за время директорства Владимира Владимировича, многие из них стали регулярно проводимыми. Среди них можно отметить VIII Восточноевропейский симпозиум по биологической азотфиксации «Nitrogenfix-92» (сентябрь 1992 г.), Международный семинар «Ассоциативные взаимодействия азотфиксаторов с растениями» (июнь 1995 г.), Международное рабочее совещание

по структурообразованию в растворах и гелях полисахаридов (июнь 1996 г.). В. В. Игнатов был одним из организаторов I Европейской конференции по азотфиксации (Венгрия, 1994 г.), а также X Международного конгресса по азотфиксации в г. Санкт-Петербурге (1995 г.). В 2003 г. под его руководством был организован Международный симпозиум «Биохимические взаимодействия микроорганизмов и растений с техногенными загрязнителями окружающей среды», а также проведение серии всероссийских школ-конференций «Химия и биохимия углеводов» (1985, 1991, 2004 гг.). По инициативе Владимира Владимировича с 2002 г. стали на регулярно проводиться школы-конференции молодых ученых «Стратегия взаимодействия микроорганизмов и растений с окружающей средой».

Кроме того, Владимир Владимирович вел большую научно-организаторскую и общественную работу. Он являлся вице-президентом Российского микробиологического общества и много сделал для популяризации бактериохимии в нашей стране. В 1963 г. при его непосредственном участии было организовано Саратовское отделение биохимического общества, в 1970 г. – Саратовское отделение микробиологического общества, которые он долгие годы возглавлял. В. В. Игнатов был членом научных советов по биохимии и микробиологии Российской академии наук, членом редколлегии ряда журналов.

В. В. Игнатов был одним из организаторов Саратовского сельскохозяйственного биотехнологического центра и Всероссийского научно-исследовательского и проектно-технологического института сельскохозяйственной биотехнологии, а также членом Совета ректоров вузов Саратова. На протяжении многих лет он являлся председателем Совета директоров институтов Саратовского научного центра, вел большую работу в городе и области по организации экологического движения. Владимир Владимирович избирался депутатом областного и городского Советов народных депутатов, был членом коллегии Саратовского областного комитета охраны природы, входил в состав Совета при Правительстве Саратовской области по науке, технологиям и образованию.

В. В. Игнатов долгие годы вел плодотворную работу по подготовке высококвалифицированных специалистов-биологов, оставаясь до 2016 г. профессором на кафедре биохимии



и биофизики СГУ. Принцип его обучения был в привлечении студентов к выполнению серьезной научной работы, в том числе на базе лаборатории биохимии ИБФРМ РАН, что позволило существенно поднять уровень подготовки специалистов в области физико-химической биологии. Под его руководством защищены около 50 диссертаций, 10 из которых докторские. Многие выпускники факультета и кафедры возглавляют научные организации в различных городах России. Ученики В. В. Игнатова работают в научных и образовательных учреждениях США, Великобритании, Франции, Швейцарии и других стран мира. За активную научно-исследовательскую деятельность В. В. Игнатов был награжден Орденом Почета.

Для многих из нас, его учеников, личные качества Владимира Владимировича – преданность избранному пути, глубокая человеческая порядочность, целеустремленность – стали важными жизненными ориентирами.

Список литературы

1. Игнатов В. В., Коннова С. А. Биохимия в Саратовском университете. Саратов : Научная книга, 2007. 47 с.
2. Саратовский университет и академические институты (на пути интеграции науки и образования) / сост. В. В. Игнатов. Саратов : Б. и., 2009. 40 с.
3. Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов. 25 лет / под ред. В. В. Игнатова, О. В. Турковской. Саратов : Б. и., 2005. 72 с.
4. Молекулярные основы взаимоотношений ассоциативных микроорганизмов с растениями / отв. ред. В. В. Игнатов ; Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов. М. : Наука, 2005. 262 с.

References

1. Ignatov V. V., Konnova S. A. *Biokhimiya v Saratovskom universitete* [Biochemistry at Saratov University]. Saratov, Nauchnaya kniga, 2007. 47 p. (in Russian).
2. *Saratovskiy universitet i akademicheskie instituty (na puti integratsii nauki i obrazovaniya)* [Ignatov V. V., comp. Saratov University and academic institutions (towards the integration of science and education)]. Saratov, 2009. 40 p. (in Russian).
3. *Institut biokhimii i fiziologii rasteniy i mikroorganizmov. 25 let. Pod red. V. V. Ignatova, O. V. Turkovskoy* [Ignatov V. V., Turkovskaya O. V., eds. Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms. 25 years old]. Saratov, 2005. 72 p. (in Russian).
4. *Molekulyarnye osnovy vzaimootnoshenii associativnykh mikroorganizmov s rasteniyami. Otv. red. V. V. Ignatov* [Ignatov V. V., ed. Molecular foundations of the relationship of associative microorganisms with plants. Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms]. Moscow, Nauka, 2005. 262 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 25.03.2025; принята к публикации 02.04.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 25.03.2025; accepted for publication 02.04.2025; published 30.06.2025



ISSN 1816-9775 (Print). ISSN 2541-8971 (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Том 25, выпуск 2

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Акмеология образования. Психология развития
Серия: История. Международные отношения
Серия: Математика. Механика. Информатика
Серия: Науки о Земле
Серия: Социология. Политология
Серия: Физика
Серия: Филология. Журналистика
Серия: Философия. Психология. Педагогика
Серия: Химия. Биология. Экология
Серия: Экономика. Управление. Право

